

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
Departamento de Botánica y Fisiología Vegetal



TESIS DOCTORAL

**Composición y propiedades de la materia orgánica de las
principales turberas españolas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Gonzalo Almendros Martín

Madrid, 2015

Gonzalo Almendros Martín

TP
1981
126



x - 53 - 019241 - 2

**COMPOSICION Y PROPIEDADES DE LA MATERIA ORGANICA
DE LAS PRINCIPALES TURBERAS ESPAÑOLAS**



ARCHIVO

Departamento de Botánica y Fisiología Vegetal
Facultad de Ciencias Biológicas
Universidad Complutense de Madrid
1981



BIBLIOTECA

© Gonzalo Almendros Martín
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-15925-1981

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

COMPOSICION Y PROPIEDADES DE LA MATERIA ORGANICA
DE LAS PRINCIPALES TURBERAS ESPAÑOLAS

Memoria presentada por :

D.Gonzalo Almendros Martin para aspirar
al título de Doctor en Ciencias Biológicas.

MADRID, Abril de 1980.

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Edafología y Biología Vegetal (Unidad de Suelos) bajo la dirección del Dr. D. ELOY DORADO BERNAL, al que manifiesto mi mas sincero reconocimiento.

Así mismo deseo manifestar mi agradecimiento al Dr. Velasco de Pedro por la ayuda prestada, y en especial, al Dr. Polo Sánchez, que amablemente me guió en los trabajos de laboratorio, prestándome valiosa orientación y consejo.

De forma especial agradezco al Prof. Carlos Vicente Córdoba el haber aceptado el padrinazgo de esta Tesis.

De gran utilidad ha sido la colaboración de D. J. Gutíerrez, D^a M.A. Muro y D^a M.A. Escudero, en el manejo de aparatos empleados para la caracterización de la materia orgánica.

Agradezco igualmente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas el haberme concedido una beca para la realización de este trabajo, y a la Dirección del Instituto de Edafología el haber puesto a mi alcance los medios necesarios para llevarlo a cabo.

INDICE

	<u>Pag.</u>
PLANTEAMIENTO INICIAL	4
INTRODUCCION	8
La formación de las turberas	9
El interés y aprovechamiento racional de las turberas	10
Los compuestos húmicos del suelo	12
Compuestos húmicos extraíbles	13
Síntesis de los compuestos húmicos	15
La importancia de los ácidos húmicos en el medio ambiente	16
Otros compuestos húmicos extraíbles	17
Los compuestos húmicos no extraíbles (huminas)	18
TECNICAS	
PROPIEDADES HIDROFISICAS	
Contenido en fibras	19
Densidad real y densidades aparentes. Porosidad	20
Retención de agua	20
PROPIEDADES AGROQUIMICAS	
DETERMINACION DE NUTRIENTES EN LA TURBA	22
Determinación de fósforo asimilable	23
Determinación de Ca, Mg y K ₂ O asimilables	23
Determinación de la capacidad de cambio catiónica	23
Determinación de cationes en las cenizas	24
Determinación del pH	25
Determinación de carbonatos	25
Determinación de azufre total	26
Determinación de carbono orgánico oxidable	26
Valoración de nitrógeno	27
FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGANICA DE LA TURBA	28
Hidrólisis de polisacáridos	29

	<u>Pag</u>
CARACTERIZACION DE LA MATERIA ORGANICA DE LAS TURBAS	
Fraccionamiento de las sustancias bituminosas	30
Calidad de humificación de las turbas	31
Análisis elemental de C,H y N	32
Electroforesis de los compuestos húmicos	32
Filtración a través de gel	33
Espectroscopía visible	35
Espectroscopía infrarroja	35
Análisis térmico	35
MATERIAL.- DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS	38
<u>RESULTADOS Y DISCUSION</u>	
GRADO DE DESCOMPOSICION DE LAS TURBAS.- CONTENIDO EN FIBRAS	39
PROPIEDADES HIDROFISICAS	41
PROPIEDADES AGROQUIMICAS	47
Capacidad de intercambio catiónica	51
Contenido mineral en las cenizas	53
Pruebas de germinación	56
FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGANICA	59
CARACTERIZACION DE LA MATERIA ORGANICA DE LA TURBA	
Fraccionamiento cromatográfico de los betunes	65
Análisis elemental orgánico	67
Electroforesis de los compuestos húmicos	71
Filtración a través de gel	77
Espectroscopía visible de los compuestos húmicos	86
Contenido mineral de los ácidos húmicos e himatomelánicos	93
Espectroscopía infrarroja	96
Análisis térmico	
RESUMEN	115
BIBLIOGRAFIA	120

PLANTEAMIENTO INICIAL.-

Las turberas constituyen unos singulares ecosistemas donde la evolución de los residuos vegetales se encuentra retardada por una serie de factores edafoclimáticos y topográficos que determinan la acumulación de espesos horizontes de materia orgánica en diferentes etapas de transformación.

Desde el punto de vista edafológico, las turberas son clasificadas como suelos hidromorfos pertenecientes al orden de los histosoles, caracterizados por la ausencia o escasez de actividad biológica. Es por esto por lo que el proceso de turberización resulta particularmente lento, contándose en milímetros el incremento anual en la potencia del perfil, cuyos componentes orgánicos, por su parte, se muestran sumamente estables frente a la biodegradación, de tal forma que durante el transcurso de los siglos estas formaciones han logrado recubrir considerables extensiones de terreno, diferenciando simultáneamente horizontes orgánicos de varios metros de espesor.

Este conjunto de características ha despertado siempre gran interés hacia el estudio de las turberas, al que se ha accedido desde los más diversos puntos de vista: Por una parte, se fue desarrollando el estudio geológico de los enclaves turbíferos al objeto de establecer la constitución de sus estratos y su composición mineralógica. Los estudios palinológicos, a su vez, permitieron conocer la sucesión de las distintas floras relacionadas con las condiciones fi-

to climáticas predominantes en los correspondientes períodos geológicos. Los estudios zoológicos y botánicos se desarrollaron paralelamente, describiendo las características y los endemismos de las poblaciones establecidas sobre la turbera, así como sus particulares adaptaciones que les permiten subsistir en las peculiares condiciones del medio.

Desde el punto de vista edafológico y agrobiológico se ha llegado al conocimiento de la composición y dinámica de gran parte de los componentes del conjunto del perfil, la mayor parte de los cuales presentan, a su vez, gran interés como fertilizantes, razón por la cual el estudio químico analítico de la turba constituye condición previa al aprovechamiento y explotación de la misma. De cualquier forma, es el estudio de las características de la materia orgánica de la turba el que se encuentra menos desarrollado en la actualidad, pese al gran avance experimentado en los últimos años por la Química del Suelo.

Es este el principal motivo que nos ha animado a centrar este trabajo en el fraccionamiento y caracterización de la materia orgánica de las turbas, por cuanto constituye otro procedimiento que permite reconocer la influencia de los factores edafogenéticos en función del espacio y del tiempo.

Siendo la materia orgánica de las turberas el objeto principal de este estudio, la mayor parte del mismo ha de circunscribirse a la determinación y caracterización de los compuestos húmicos, que constituyen los componentes mayoritarios. Esta serie de determinaciones permite desarrollar una labor de interpretación muy compleja, obtenida mediante resultados parciales, toda vez que en la formación de las sustancias húmicas han influido directa o indirectamente la totalidad de los factores ecológicos. Esta particularidad, unida al hecho de que los compuestos húmicos, carentes de fórmula química definida, presenten características diferentes entre los distintos tipos de suelos, permite establecer, en ciertos casos, la correlación existente entre ambos. Sin embargo, todavía se precisa en los próximos años mayor desarrollo de la investigación básica en este sentido que permita estudiar los distintos mecanismos de formación de los compuestos húmicos, atribuyendo simultáneamente las diferentes características físico-químicas de las moléculas húmicas a la incidencia de los factores que influ-

yen sobre su evolución.

En este punto se plantea el problema de dar sentido a la información obtenida mediante el estudio de esta serie de compuestos, y que hace de la Bio - química del Humus una disciplina con planteamientos substancialmente distintos a los de la Bioquímica de los compuestos orgánicos obtenidos mediante síntesis biológica estricta : Los compuestos húmicos pueden ser sintetizados tanto a partir de los productos de degradación de los residuos vegetales como del metabolismo de los organismos del suelo, si bien en este caso no encuentran su verdadera significación en la naturaleza sino después de experimentar extracelularmente nuevas incorporaciones y degradaciones estructurales en su molécula e incorporarse progresivamente al suelo en forma de complejos organominerales, estando dirigida su evolución a partir de entonces por los factores externos, bióticos o abióticos que actúan sobre el medio edáfico.

El investigador encuentra, entonces, que todo el formidable proceso de síntesis, promovido por los organismos del suelo y dirigido por las condiciones del medio se ha materializado en la formación de una serie de macromoléculas orgánicas de función y estructura indefinidas, en contraposición a la mayor parte de los compuestos orgánicos conocidos, cuyo proceso formador se ha visto dirigido en unos casos por una información codificada natural desarrollada a lo largo de la evolución, y en otros por la voluntad del hombre, que ha logrado sintetizarlas.

Tal vez haya sido esta circunstancia la que ha mantenido alejado al científico del estudio de los compuestos húmicos hasta fechas relativamente recientes, desanimado por la, en apariencia, poco fructífera labor de estudiar unas sustancias de cuya estructura no parecía responsable sino el azar, y cuya significación en la naturaleza y aplicación práctica no podían ser reconocidas sin el correspondiente desarrollo de la Biología Ambiental.

La profunda transformación experimentada durante la última década en la infraestructura de la Bioquímica del Humus, condicionada en gran parte a la aplicación de nuevas técnicas, ha permitido establecer la importancia de la cualidad de la materia orgánica del suelo, cuya variedad de constituyentes no solo iguala ,sino que supera a la correspondiente a la biomasa que restituye sus

estructuras celulares sobre el mismo, contribuyendo a la formación de los compuestos húmicos, por medio de los cuales se estabilizan y retardan los ciclos biogeoquímicos del humus, permitiendo la continuidad del flujo energético del ecosistema edáfico.

INTRODUCCION .

La evolución de la materia orgánica del suelo tiene lugar mediante dos procesos que se verifican simultáneamente. Por una parte, los residuos animales y vegetales que se incorporan a los ciclos metabólicos de los microorganismos son progresivamente degradados en moléculas orgánicas más sencillas, y estas a su vez en CO_2 , NH_3 , H_2O , y una serie de componentes inorgánicos no volátiles. El desarrollo de este proceso (mineralización), representa una pérdida de nutrientes por parte del suelo, que puede ser restituida mediante la nueva aportación de materia orgánica resintetizada por los organismos fotosintéticos a partir de los productos obtenidos de la atmósfera y de la solución del suelo.

Por otra parte, gran cantidad de productos producidos durante las fases intermedias de la biodegradación se invierten en la síntesis de una serie de coloides orgánicos de neoformación (Compuestos húmicos) por medio de diversos procesos poco conocidos de carácter biofísico-químico y enzimático. Los compuestos formados a lo largo de este proceso, llamado de humificación, se muestran particularmente resistentes a la degradación biológica, presentando en ocasiones gran tendencia a complejarse con los otros componentes orgánicos e inorgánicos del suelo.

En la mayor parte de los suelos se establece un equilibrio entre los procesos de mineralización y humificación, de tal forma que los productos de degradación de los tejidos vegetales no son incorporados inmediatamente a los ciclos tróficos de otros seres vivos. Esto se traduce en el hecho de que los distintos tipos de suelos presenten cierta cantidad constante de materia orgánica, constituida por una pequeña proporción de compuestos en vías de evolución (materia orgánica libre) y una cantidad de sustancias húmicas, que se

mineralizan lentamente y constituyen la fracción orgánica más característica del suelo.

La formación de las turberas.

En ciertas ocasiones, y en función de las particulares condiciones del medio, uno de estos dos procesos (mineralización y humificación) puede verse favorecido respecto al otro : En condiciones deficitarias de temperatura o aireación, la actividad biológica y la mineralización pueden verse sumamente dificultadas, y si el aporte de materia orgánica se encuentra asegurada por parte de una vegetación adaptada a dichas características del medio, se produce una progresiva acumulación de la misma, que se enriquece en sus componentes de más difícil degradación, y se humifica parcialmente, permaneciendo estable durante siglos, enterrada por la aposición de sucesivas capas de materia orgánica que experimenta el mismo proceso.

Cuando el desarrollo de la humificación ha tenido lugar a lo largo de tiempo suficiente, y el espesor de los horizontes ha alcanzado una magnitud considerable, el suelo reúne las características propias de los histosoles, cuya formación puede verse condicionada a la incidencia de distintos procesos edafoclimáticos. En unos casos, la producción primaria de materia orgánica es llevada a cabo por grandes extensiones de briofitas, cuyos tejidos se descomponen basal mente, continuando su crecimiento por la región apical. El resultado de este proceso es la acumulación epígea de un espeso horizonte orgánico recubierto por un estrato muscinal, que constituye la parte viviente de dicha formación, denominada turbera alta , que experimenta un crecimiento centrífugo simultáneo adquiriendo su típica configuración de vidrio de reloj invertido.

En otros casos (turberas bajas), la acumulación de materia orgánica tiene lugar en terrenos palustres, donde la influencia del clima y de la hidromorfía permanente dificultan la descomposición de los residuos vegetales, que son aportados por una vegetación dominante constituida por una serie de especies adaptadas a la humedad edáfica, la anaerobiosis y la escasez de nitrógeno del suelo.

El interés y aprovechamiento racional de las turberas.

En el presente trabajo se pretende realizar el estudio de las turberas consideradas como formaciones naturales, por medio de la caracterización de sus fracciones orgánicas más significativas, procediéndose a la interpretación de los resultados en función de la dinámica y evolución de su perfil. Simultáneamente, se realizan una serie de determinaciones, principalmente de carácter agrobiológico, con miras al aprovechamiento de los distintos tipos de turba, cuyo estudio ha cobrado gran interés en los últimos años.

Si bien en ciertas ocasiones, y dado el porcentaje relativamente alto de carbono que presentan las turbas se ha procedido a su empleo como combustible, el elevado contenido en agua higroscópica y el hecho de que otro tipo de materiales (lignitos) sean más adecuados para estos fines, han desaconsejado su uso, obteniéndose los mejores resultados mediante su empleo como medio de enriquecimiento en materia orgánica de los suelos agrícolas, así como en su utilización a pequeña escala en jardinería o como sustrato en semilleros de numerosas especies hortenses o arbóreas de repoblación.

Por otra parte, y cuando la potencia de la turbera es escasa, se suele proceder a sembrar directamente sobre ella.

De cualquier forma, es el empleo de la turba como fertilizante orgánico el que se encuentra más extendido en la actualidad, en la que se asiste a un paulatino empobrecimiento en materia orgánica en las tierras de labor, que no puede ser restituído mediante la simple aportación de abonos minerales, y que en otros tiempos era compensado mediante el empleo del estiércol producido por los animales, cada vez más escasos a consecuencia de la mecanización del agro.

Los estudios dirigidos a la búsqueda de otras fuentes de materia orgánica señalan como fertilizantes más apropiados para estos fines los productos de transformación de los residuos agrícolas y urbanos, así como las turbas y los lignitos, tanto en su forma nativa como en la de sustratos enriquecidos. Este segundo grupo de compuestos, cuya riqueza en sustancias húmicas es muy superior a la de los productos de transformación de los residuos, presentan sobre éstos la ventaja de poseer un contenido mineral en ocasiones de gran

interés de contribuir de una forma mucho más acusada a la mejora de las propiedades físicas y retención de agua de los suelos. Por otra parte, las turbas pueden ser comercializadas inmediatamente después de su extracción, no precisando de un período de transformación más o menos largo, ni por lo general, el tratamiento con aditivos, procesos ambos que requieren el empleo de costosas instalaciones industriales, y que en algunos casos se encuentran todavía en fase experimental.

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, y planteado el doble interés que presentan las turberas, nos proponemos abordar su estudio de acuerdo con tres puntos de vista principales, que se discutirán simultáneamente por cuanto no es posible establecer una clara distinción entre ellos :

- I) Estudio de las propiedades agrobiológicas de las turberas: conjunto de determinaciones analíticas aplicadas al establecimiento de las cualidades de la turba considerada como fertilizante, atribuibles tanto a los componentes inorgánicos pertenecientes a la fracción mineral, como a la proporción de compuestos húmicos, cuyo grado y calidad de humificación es estudiado independientemente. Pueden presentar, igualmente, gran interés en este sentido las propiedades hidrofísicas, por su trascendencia sobre la estructura de los suelos, y en particular, en su retención de agua.

Con objeto de referir comparativamente esta serie de resultados, se realizaron simultáneamente las determinaciones en una muestra de turba comercial extranjera empleada para diversos usos agrícolas y de jardinería, y cuyas favorables características que parecen justificar su importación por parte de países con turberas autóctonas en explotación, se discuten conjuntamente con las correspondientes a las turberas españolas.

- II) Caracterización de las fracciones orgánicas de la turba, en particular de los compuestos húmicos, cuyas propiedades fisicoquímicas son interpretadas en función de los procesos que influyen sobre su génesis y evolución.
- III) Estudio de la dinámica y evolución del perfil de la turbera, realizado mediante la comparación de tres horizontes obtenidos a distintas profundidades, por medio del cual pueden reconocerse los efectos del transcurso del

tiempo, la iluviación, y otros factores fluctuantes en función de la profundidad, tales como la hidromorfía y el grado de descomposición.

Los compuestos húmicos del suelo.

Teniendo en cuenta que la mayor parte del estudio realizado corresponde a la caracterización de los compuestos húmicos extraídos de las turbas, parece oportuno, antes de continuar, exponer brevemente las principales características de los mismos:

Los compuestos orgánicos del suelo, tal como se exponía anteriormente, pueden ser clasificados dentro de dos grandes grupos: El primero de estos comprende las sustancias que pudieran llamarse "de origen residual", donde se incluyen los compuestos procedentes de la síntesis biológica de los organismos auto y heterotrofos que viven en el suelo, así como sus correspondientes productos de degradación. En ambos casos, la naturaleza de estas sustancias no suele ser, por lo general, particularmente compleja, pudiendo ser clasificados dentro de los diferentes grupos de compuestos estudiados por la Química orgánica. Tal es el carácter de las celulosas, hemicelulosas, ligninas, polipéptidos, compuestos lipídicos e hidrocarburos (sustancias bituminosas), etc.

El segundo grupo se encontraría constituido por los compuestos neoformados en el suelo a partir de los productos de degradación de los residuos vegetales o de síntesis microbiana, e incluyen la mayor parte de los compuestos húmicos, que representan la fracción más importante del mismo.

Esta serie de sustancias presentan una estructura muy compleja, no solo porque en su constitución entran a formar parte componentes muy diversos, sino por el hecho de que el conjunto de moléculas de compuestos húmicos extraídos de cada tipo de suelo constituyen, en solución, un sistema polidisperso de pesos moleculares variables desde pocos centenares hasta las proximidades del millón, donde se admite que prácticamente todas las moléculas resultan distintas unas de otras, habiendo sido sintetizadas incluso, por mecanismos diferentes.

Las sustancias húmicas constituyen el grupo de compuestos orgáni-

cos más abundantes de la Tierra, así como los que presentan mayor diversidad estructural, encontrándose distribuidos en todos los tipos de suelos aéreos y subacuáticos, en los ríos y mares y en la atmósfera, en ciertos tipos de lignitos y en los estiércoles y abonos naturales, pudiendo incluso llegar a formar parte de ciertos seres vivos algunos compuestos de naturaleza similar.(58).

Dentro de las sustancias húmicas suele hacerse la distinción entre compuestos húmicos extraíbles por los reactivos alcalinos comúnmente utilizados para su aislamiento (ácidos húmicos y fúlvicos) y no extraíbles (huminas). Tanto los ácidos húmicos como los fúlvicos poseen características similares, consistiendo la principal diferencia en la insolubilidad en medio ácido, característica de los primeros, cuyos pesos moleculares son mucho más elevados.

Compuestos húmicos extraíbles.-

Los ácidos húmicos se presentan como sólidos amorfos (54) de color marrón muy oscuro, generalmente insolubles en agua y en casi todos los disolventes no polares, pero fácilmente dispersables en las soluciones acuosas de los hidróxidos y sales básicas de los metales alcalinos, constituyendo un hidrosol que puede experimentar floculación mediante el tratamiento con los ácidos o los demás cationes.

Las micelas de los ácidos húmicos se presentan al microscopio electrónico en forma de agregados racemosos botrioidales, formados por el entrecruzamiento de filamentos moniliformes, constituidos por corpúsculos isodiamétricos de unos 300 \AA de diámetro, que se individualizan y adsorben mutuamente conforme desciende el pH. (15).

Desde el punto de vista estructural, su molécula parece estar constituida por un "núcleo" de naturaleza aromática más o menos condensado, y de una región cortical con mayor predominio de radicales alifáticos, presentando en conjunto el carácter de heteropolímeros condensados.

Los principales compuestos cíclicos obtenidos por degradación de los ácidos húmicos corresponden a distintos tipos de ácidos fenoles (vanillico, protocatéquico, siríngico, p-hidroxibenzoico, etc) y ácidos bencenocarboxílicos (substituidos en posiciones 1,3,5 ; 1,2,4 ; 1,2,3,4 ; 1,2,3,5, etc..) así como una serie de compuestos de esqueleto complejo del tipo del perileno,

naftaleno, coroneno, crisenno, benzofluoreno...etc) (42,57,58,60,64,48).

En cuanto a los compuestos pertenecientes a la serie alifática, pueden obtenerse por degradación oxidativa gran cantidad de ácidos mono y dicarboxílicos alifáticos de cadena más o menos larga.

Otros constituyentes de la región cortical de la molécula que se presentan generalmente en pequeña proporción son los hidratos de carbono y los compuestos nitrogenados (50,51), si bien, y por medio de mecanismos de adsorción y fuerzas de Van der Waals pueden incorporarse periféricamente otros componentes de naturaleza no húmica. En este último proceso pueden intervenir activamente gran cantidad de grupos funcionales que confieren a los ácidos húmicos su carácter polianiónico, y entre los que destacan los carboxilos, hidroxilos, carbonilos, metoxilos, grupos quinónicos, etc, siendo característica también la presencia de una cierta proporción de radicales libres estables.

Es muy notable, por otra parte, la facilidad con que los ácidos húmicos se asocian con los componentes minerales de los suelos, en particular con los cationes, las arcillas y los óxidos de hierro y aluminio, con los que forma complejos organominerales cuyas características se relacionan con la mayor parte de las propiedades físicas y fisicoquímicas de los suelos (55). La naturaleza de las uniones que se establecen entre estos compuestos inorgánicos y los ácidos húmicos es en ocasiones tan estable que no puede procederse a su rotura sino mediante el empleo de reactivos enérgicos que alteran simultáneamente la estructura de la molécula, por lo que, con cierto criterio, puede admitirse que en la composición de las sustancias húmicas toman parte ciertos componentes inorgánicos que constituyen, a su vez, carácter diferencial entre sus diversos tipos.

Un último carácter que conviene recalcar es su resistencia a la biodegradación, habiéndose realizado dataciones de carbono radioactivo que demuestran la existencia de ácidos húmicos de más de 1400 años de antigüedad, si bien los procedentes de los lignitos y turbas presentan en ocasiones el carácter de compuestos fósiles que se mantienen estables a lo largo de los períodos geológicos (58).

Síntesis de los compuestos húmicos.-

La formación de los compuestos húmicos tiene lugar mediante diversos tipos de reacciones influenciadas por la actividad biológica o independientes de la misma.

En unas ocasiones, son los compuestos fenólicos aportados por los vegetales o procedentes de la degradación de la lignina los que reaccionen mutuamente mediante mecanismos favorecidos por la actividad enzimática del suelo, para formar moléculas complejas del tipo de los ácidos húmicos, que se polimerizan progresivamente a lo largo del proceso, incorporando en su constitución diversos tipos de componentes, y experimentando posterior unión con la fracción mineral del suelo, que favorece y acelera el desarrollo de la reacción.

Por otra parte, la formación de moléculas húmicas no precisa necesariamente la preexistencia de material fenólico de partida, pudiendo originarse compuestos de este tipo a partir de compuestos de degradación de los hidratos de carbono. Los fenoles sintetizados mediante este mecanismo, previa oxidación a la forma de quinonas, experimentan las correspondientes reacciones de condensación que conducen a la formación de moléculas húmicas de elevado tamaño molecular.

En ciertas ocasiones compuestos cuyas propiedades se encuentran incluídas dentro de los límites de variabilidad de los ácidos húmicos son producidas por biosíntesis llevada a cabo por diversos organismos del suelo, tales como ciertas bacterias, basidiomicetos y hongos imperfectos, presentando en ciertos casos propiedades particularmente notables que han sido objeto de numerosos estudios (37,40,41).

Por último, parecen revestir gran importancia los compuestos húmicos originados por medio de sencillas transformaciones de ciertos constituyentes de los vegetales, tales como las ligninas, o incluso los llamados "compuestos prehúmicos", cuyo estudio ha cobrado gran importancia en la actualidad. Esta serie de sustancias, una vez incorporadas al suelo, experimentan una serie de mecanismos más de transformación que de síntesis, pudiendo mostrar inicialmente elevado peso molecular, si bien en ocasiones experimentan con posterioridad una rápida degradación. Las fitomelaninas y otras sustancias polifenólicas complejas parecen constituir los principales compuestos que intervie-

nen es estos procesos (9,39). También han sido muy estudiados en este sentido los autolizados vegetales y los productos de empardecimiento de las hojas senescentes, originadas mediante rápidas transformaciones que tienen lugar en los tejidos vegetales, que pueden ser verificadas incluso en el laboratorio en presencia de inhibidores de la actividad biológica de los mismos.

Ante todo lo expuesto, y teniendo en cuenta las numerosas pruebas que apoyan la existencia de las diferentes vías de humificación, se concluye el origen variado y complejo de los ácidos húmicos, que puede tener lugar mediante diversos procesos que desembocan en la formación de una serie de compuestos de características comunes, de tal forma que en función de los distintos tipos de vegetación así como de las condiciones variables del medio, pueden verse más o menos favorecidas unas respecto a otras, así como relacionarse entre sí por reacciones colaterales, haciendo de la síntesis de los ácidos húmicos uno de los mecanismos más complejos e interesantes de la naturaleza, presentando, a su vez, diferencias entre los diversos tipos de suelos en sus distintas etapas de desarrollo.

La importancia de los ácidos húmicos en el medio ambiente.

Los compuestos húmicos en general coexisten e interaccionan con los diversos componentes de los suelos, confiriendo a éstos últimos una serie de propiedades favorables:

Es conocida desde antiguo la influencia de estas sustancias sobre la estructura del suelo, actuando como cementantes de las partículas minerales que, al agruparse en forma de agregados, determinan la aparición de estructuras de tipo grumoso, de elevada porosidad y gran capacidad de retención de agua, circunstancias ambas que facilitan el asentamiento de la vegetación, dificultando a su vez la acción de los agentes erosivos sobre el suelo (2,10).

Desde el punto de vista fisicoquímico, los ácidos húmicos determinan el aumento de la capacidad de cambio (de metales retenidos en el suelo en forma catiónica), contribuyendo en la complejación de numerosos nutrientes inorgánicos, impidiendo su iluviación.

Otra serie de compuestos complejados son los silicatos y sesquióxidos , así como una gran cantidad de sustancias artificiales, tales como los pesticidas (45,57).

Por último, y mediante una serie de mecanismos sobre los que se han postulado diversas hipótesis, los ácidos húmicos influyen directamente sobre el crecimiento de los vegetales, induciendo, a determinadas concentraciones, una notable acción rizotrófica (49) , admitiéndose, en ciertos casos, que sus moléculas de bajo peso molecular pueden ser directamente absorbidas por parte de los mismos.

Otros compuestos húmicos extraíbles.-

De naturaleza comparable a la de los ácidos húmicos es la de los ácidos hymatomelánicos, que presentan la mayor parte de sus características, con la diferencia de ser solubles en alcohol.

Los ácidos hymatomelánicos, que son particularmente abundantes en las turbas y lignitos, se encuentran mucho menos polimerizados, mostrando una notable fluorescencia en el U.V., así como un mayor predominio en constituyentes de carácter alifático.

Los ácidos fúlvicos, por su parte, constituyen una serie de compuestos sólidos o semisólidos, amorfos, de color amarillento y naturaleza coloidal , fácilmente dispersables en agua y no precipitables por los ácidos, susceptibles en cambio, de experimentar floculación en determinadas condiciones de pH y concentración de las soluciones de cationes no alcalinos.

Los productos obtenidos mediante la degradación de los ácidos fúlvicos son cualitativamente comparables a la de los ácidos húmicos, que en este caso parecen estar unidos por enlaces menos estables y puentes de H, atribuyéndose las principales diferencias respecto a los ácidos húmicos a su bajo grado de polimerización y a la carencia de un núcleo condensado.

Por otra parte, la asociación de los ácidos fúlvicos con la fracción arcilla no resulta, por lo general, particularmente eficaz, siendo arras-
trados mucho más fácilmente a lo largo del perfil, poseyendo, por otra parte, menor resistencia frente a la biodegradación.

Los compuestos húmicos no extraíbles (Huminas).

Para terminar con esta breve exposición sobre las características de las sustancias húmicas conviene hacer una pequeña reseña sobre la fracción humina, cuyo estudio ha cobrado gran interés durante los últimos años, si bien en el caso de las turberas esta fracción no experimenta los procesos de diversificación que tienen lugar en otros tipos de suelo. (1).

Los compuestos húmicos no extraíbles o huminas constituyen un grupo de sustancias relativamente diferentes entre sí, cuyo origen puede tener lugar mediante la vía de herencia o la de neoformación. En el primer grupo se encuentran las huminas heredadas, constituidas por el conjunto de materiales procedentes de las transformaciones sencillas de los componentes vegetales recién incorporados al suelo, y cuyo principal constituyente parece ser una forma transformada de la lignina mediante demetoxilación y oxidación. La fracción de humina heredada se encuentra débilmente ligada a la fracción arcilla de los suelos mediante una serie de enlaces lábiles que resisten la acción de la agitación mecánica clásica, pero no la de los ultrasonidos, que se utilizan para su extracción. (20,3,4).

Entre las huminas de neoformación se encuentran las huminas de insolubilización extraíbles, de naturaleza comparable a la de los ácidos húmicos y fúlvicos, pero irreversiblemente ligada a la fracción mineral por medio de enlaces que solo pueden ser destruidos en el laboratorio por medio de agentes químicos que rompen la unión con los silicatos.(25).

Las huminas de insolubilización microbiana, por último, presentan el carácter de polisacáridos insolubles producidos por los microorganismos del suelo, en tanto que las huminas de neoformación no extraíbles, que no han sido satisfactoriamente caracterizadas desde el punto de vista químico, permanecen asociadas indefinidamente a la fracción mineral de los suelos con posterioridad a los procesos de extracción. (23,70).

T E C N I C A S .

PROPIEDADES HIDROFISICAS.

CONTENIDO EN FIBRAS.

Fundamento: El procedimiento más inmediato para la estimación del grado de descomposición de las turbas consiste en determinar la relación entre el contenido en residuos vegetales incompletamente descompuestos, y el de partículas finamente divididas y predominantemente amorfas constituidas por compuestos de mayor grado de transformación.(8).

Por definición, se consideran como "fibras" los fragmentos de materia orgánica de tamaño mayor a 100 μm , constituidas por restos tisulares que conservan las estructuras histológicas más o menos alteradas. En función de la proporción de fibras, la turba puede ser clasificadas en:

- Fábricas: Contenido en fibras mayor a 1/3 del total en peso seco. Color pardo. Baja densidad aparente.
- Sápricas: Contenido en fibras menor a 1/3 en peso seco. Color oscuro o negro. Alta densidad aparente.
- Hémicas: Contenido en fibras comprendido entre 1/3 y 2/3. Características intermedias a las anteriores.

Para facilitar el tamizado que permite la separación de las fibras del material fino de las turbas, se procede a la selección de las mismas por medio de una serie de tamices de tamaño de malla decreciente.

Técnica :

- Toma de muestra húmeda en el campo y determinación de la humedad de la misma en el momento de realizar la pesada.
- Dispersión de un peso conocido de turba en hexametáfosfato sódico al 5% durante 15-20 horas, favoreciendo manualmente la disgregación si es necesario.
- Tamizado en húmedo a través de tamices de 2000,1000,500,250 y 100 μm de malla, facilitado por corriente de agua.
- Desecado de las fracciones correspondientes, cuyo peso es referido al % de

muestra inicial seca.

DENSIDAD REAL Y DENSIDADES APARENTES DE LA TURBA.- POROSIDAD.-

En las turbas son determinadas tres tipos de densidades:

Densidad real (Dr), principalmente influida por el porcentaje de componentes minerales de la muestra, y determinado mediante la relación entre el peso de la turba finamente pulverizada y su volumen correspondiente, que es hallado mediante un picnómetro.

Densidad aparente húmeda.(Db húmeda), correspondiente a la relación entre el peso seco de muestra y el volumen de un cilindro de acero empleado para extraer la muestra en el campo.

Las densidades aparentes resultan inferiores a la real, ya que en el volumen considerado se incluyen los huecos o poros, llenos o no de agua, que presentan las turbas en el campo. Por esto, la porosidad de las muestras puede ser calculada mediante:

$$\% \text{ Porosidad} = \frac{\text{Db húmeda} - \text{Dr}}{\text{Dr}} \cdot 100$$

Densidad aparente seca.(Db seca), Correspondiente a la relación entre el peso seco de muestra y el volumen de la misma después de la desecación. En el caso de los suelos en los que la fracción mineral es predominante, la diferencia entre ambas Db es escasa, pero las turbas, dada su constitución esponjosa, encogen al secarse hasta un volumen en ocasiones varias veces menor al original, que puede ser determinado por diferencia entre el volumen del cilindro empleado para su extracción (154 cc) y el de arena fina de playa vertida sobre el mismo con una probeta graduada hasta completarlo incluyendo la turba seca.

La densidad aparente seca resulta superior a la Db húmeda, en proporción a la retracción experimentada por la turba en el proceso de desecación.

RETENCION DE AGUA

El agua retenida en los suelos puede ser clasificada en tres tipos principales:

-Agua gravitacional: Correspondiente a aquella que es absorbida por el suelo después de la lluvia, y eliminada del mismo por drenaje libre a la presión atmosférica.

Dentro del agua gravitacional se distingue entre el agua gravitacional de drenaje rápido, que escurre durante un período de tiempo más o menos corto, aproximado a dos horas, en función del tipo de suelo, y el agua gravitacional de drenaje lento, que corresponde al resto del agua contenida en los poros mayores a $3\ \mu\text{m}$.

-Agua capilar: Correspondiente a la que permanece encerrada en los poros menores de $3\ \mu\text{m}$, representando la reserva hídrica del suelo y pudiendo ser parcialmente absorbida por las plantas.

-Agua higroscópica , que en el caso de las turbas alcanza los valores más elevados, y corresponde a la humedad absorbida del ambiente, que no puede ser aprovechada por los vegetales.

De aquí la importancia de conocer la cantidad de agua que cada tipo de suelo pone a disposición de las plantas que crecen sobre él, y que corresponde al agua capilar comprendida entre los parámetros de la capacidad de campo y el punto de marchitamiento.

-La capacidad de campo , corresponde al porcentaje de humedad que contienen las muestras que han sido humedecidas hasta la saturación y han experimentado seguidamente drenaje libre hasta que deja de recogerse el agua gravitacional de drenaje rápido que escurre de la misma.

-El punto de marchitamiento es aquel a partir del cual las raíces de las plantas no son capaces de desarrollar suficiente presión osmótica para absorber el agua fuertemente ligada a las partículas del suelo. Esta circunstancia tiene lugar cuando se precisa una presión mayor de 16 atm. para extraer el agua correspondiente, y determina la marchitez de las plantas que crecen en él.

Se puede considerar que el agua se encuentra ligada al suelo mediante una presión negativa, que viene dada por la capilaridad, la presión osmótica, las fuerzas de adhesión, etc, puesto que es preciso desarrollar una presión para expulsarla del mismo. Esta presión corresponde al potencial capi-

lar o matricial, Ψ : (g/cm²), cuyo logaritmo (pF) es comunmente utilizado para referir las presiones aplicadas sobre el suelo.

Procedimiento: Para la determinación en el laboratorio de estos valores característicos del agua en las turbas se utilizaron muestras recogidas en el campo sin dañar su estructura, en cilindros de acero. Para la capacidad de campo se emplearon crisoles de fondo perforado de 100 cc de capacidad. El porcentaje de humedad correspondiente al punto de marchitamiento, así como a las presiones de 1,75 y 0,33 atm. se determinó tras la expulsión del agua de las muestras en un extractor Richards presión-membrana, recipiente de acero con orificios de entrada de aire a presión constante y un tubo de salida del agua que, a lo largo de dos o tres días va siendo expulsada de las muestras, situadas sobre receptores de goma sin fondo que reposan sobre una rejilla cubierta por una membrana de celofán, que permite la permeación selectiva del agua, impidiendo la del aire.

PROPIEDADES AGROQUÍMICAS.

DETERMINACION DE NUTRIENTES EN LA TURBA.

La determinación de elementos minerales de interés en la nutrición de las plantas se llevó a cabo a tres niveles diferentes:

-Determinación de nutrientes asimilables : Correspondientes a aquellos que pueden ser extraídos del suelo por medio de soluciones que, convencionalmente, ejercen el mismo efecto extractor de bases que las raíces de los vegetales, y que, en condiciones de cultivo, son puestas por la turba a disposición de las plantas.

-Determinación de la capacidad de cambio catiónica, que permite conocer la cantidad de cationes que forman parte del complejo de cambio de la turba, pudiendo ser más fácilmente movilizables que el resto de los elementos del suelo, que se encuentran en forma fija o inmovilizada.

-Determinación de metales en las cenizas de la turba, previa digestión ácida con ácido clorhídrico, y que corresponden a aquellos elementos que, no encontrándose forzosamente en formas movilizables, podrían, con el transcurso de la

meteorización de los minerales de la turba, pasar al complejo de cambio, siendo finalmente asequible por parte de los vegetales.

Mediante esta serie de análisis es posible obtener una idea sobre la capacidad fertilizadora actual y potencial de los distintos tipos de turba.

DETERMINACION DE FOSFORO ASIMILABLE.

Fundamento: La muestra de turba es puesta en contacto con una solución extractante, procediéndose a continuación a la determinación colorimétrica basada en la reducción del ácido fosfomolibdico formado entre el P de la muestra y un reactivo de molibdato, en presencia de vitamina C como reductor.

Técnica: Preparación de una solución extractante de 0,1 gr de CaCO_3 , 0,0888 gr de MgCO_3 , 6,75 cc de H_2SO_4 20% en peso y 24,5 cc de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ por litro.

- Agitación de 2,5 gramos de la muestra con 250 cc de la solución extractante.
- Filtración del extracto y medición en un autoanalizador Technicon, donde la solución problema es mezclada con el reactivo B de Duval (34 g/l de molibdato amónico en H_2SO_4 10N) y la solución de ácido ascórbico 1%, verificándose la reacción a 85°C y midiéndose previo enfriamiento, el color resultante a 660 nm.
- El muestreo es ajustado a una velocidad de 40 muestras/h, alternado por el paso de una solución de lavado constituida por la propia solución extractante.

DETERMINACION DE Ca, Mg, y K_2O ASIMILABLES.

Fundamento: Tratamiento con solución extractante y valoración fotométrica.

Técnica: Preparación de una solución extractante de acetato amónico ajustada a pH:7 a partir de 600 cc de NH_4OH y 470 cc de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ por cada 4 l de agua.

- Extracción de 10 gramos de muestra durante media hora en agitador rotativo con 100 cc de la solución anterior.
- Filtración.- La determinación de Ca y K se llevó a cabo mediante un fotómetro de llama Eppendorf, y la del Mg, con un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 403.

DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE CAMBIO CATIONICA.

Fundamento: Reemplazamiento de los cationes del suelo mediante percolación con

una solución tamponada de BaCl_2 , con lo que se obtiene un suelo monoiónico ((de Ba) y un percolado con los cationes del suelo, que son determinados en alícuotas del mismo.

El conjunto de cationes movilizados constituye la capacidad total de cambio ($T=H+Ca+K+Na+Mg$), siendo H la acidez de cambio ($H=T-S$) y S la suma de bases ($S=Ca+K+Mg+Na$). A partir de estos valores puede definirse el grado de saturación del complejo de cambio ($V=100S/T$), equivalente a 100 en los suelos sin H de cambio.

Técnica: Percolación de 2,5 - 5 grs. de muestra con 100 cc de la solución reemplazante obtenida mezclando partes iguales de una solución de 90 cc de tris 2(hidroxietil)amina + 100 cc H_2O , ajustada a pH 8,1 con HCl y otra de BaCl_2 5%, durante 4 horas.

-Percolación con otros 25 cc de solución de 25 g/l BaCl_2 5%.

-Lavado con 125 cc de agua.

-Determinación, a partir de alícuotas del extracto aforado, del Na, K, Ca y Mg de cambio mediante los procedimientos indicados con anterioridad.

-Para la titulación del H^+ de cambio se utiliza una solución factorada de HCl 0,04M en presencia de indicador mixto (2 partes de una solución de 0,1 g de verde de bromocresol + 14,3 cc de NaOH 0,01 N aforados a 200 cc y 3 de solución de 0,1 gr de naranja de metilo + 200 cc de etanol 95%).

DETERMINACION DE CATIONES EN LAS CENIZAS.

Fundamento: Mediante la digestión ácida de los componentes minerales de las turbas es posible la diferenciación de una fracción insoluble, constituida por silicatos, y otra soluble, en la que se determinan los distintos metales mediante procedimientos fotométricos. Estas determinaciones se realizaron también en las cenizas de los ácidos húmicos e himatomelánicos extraídos de las turbas.

Técnica: Tratamiento de un peso conocido de ceniza mediante HCl fumante durante 12 horas o más, al cabo de las cuales se procede al aforado del matraz correspondiente.

-Filtración en Büchner de pequeño tamaño, determinación gravimétrica de la fracción insoluble y análisis de los cationes en el filtrado.

DETERMINACION DEL pH.

Se llevó a cabo mediante el procedimiento de la pasta saturada (en agua), utilizando electrodos de vidrio y de calomelanos.

DETERMINACION DE CARBONATOS.

Fundamento: La determinación de carbonatos mediante el procedimiento de Bernard se basa en la valoración volumétrica del CO_2 desprendido durante la digestión ácida de las muestras calizas. La reacción se verifica en un aparato consistente en una columna graduada que comunica, por su parte inferior, mediante un tubo de goma, con un depósito de volumen superior al de la misma, y cuya altura puede ser regulada mediante una polea que lo sustenta, encontrándose depósito y columna en disposición de vasos comunicantes.

La parte superior de la columna recibe, mediante otro tubo y por medio de una llave de doble paso, los gases procedentes del matraz donde se verifica la reacción, que contiene a su vez una ampolla de abertura lateral conectada al extremo del tubo y situada a continuación del tapón del matraz, de tal forma que al cerrar éste la ampolla queda en el interior del mismo.

Columna y depósito contienen una solución de 100 g NaCl + 1g de NaCO_3H por litro, acidulado con 0,5 cc de H_2SO_4 y mantenida 12 horas en contacto con CO_2 .

Técnica: Pesada de una cantidad variable de muestra (0,2 - 1 g) finamente pulverizada y de 0,2 g de CaCO_3 deshidratado para una valoración standard.

-Conexión del matraz con la muestra previamente humedecida al tubo de entrada del aparato, añadiendo 10 cc de HCl 50% en su ampolla terminal, enrasando a continuación la columna mediante la polea y la llave de doble paso.

-Inclinación del matraz, con lo que el ácido contenido en la ampolla se vierte por el orificio lateral, agitando seguidamente el matraz y bajando progresivamente el depósito hasta igualar el nivel de éste con el de la columna, en la que se realiza la lectura de los cc de CO_2 desprendidos, al finalizar la reacción.

-El porcentaje de carbonatos de la muestra viene dado por:

$$\% \text{CO}_3 = \frac{\text{cc desp. muestra}}{\text{cc desp. patrón}} \cdot 20$$

DETERMINACION DE AZUFRE TOTAL.

Fundamento : Valoración del SO_2 desprendido durante la oxidación de la muestra en un horno de inducción, en función de los cc de IO_3^- necesarios para colorear de azul una solución de KI y almidón en medio ácido que tiende a virar a incoloro al reaccionar con el gas sulfuroso que se hace burbujear a través de ella.

Técnica : Combustión de la muestra mezclada con 1,8 g de Sn y 0,5 g de Fe aceleradores en un horno de inducción, ajustando a 1 l/' el flujo del gas oxidante y transportador (O_2), previamente purificado a su paso a través de ascarita, anhídrida y H_2SO_4 .

-Preparación, en el recipiente de valoración en el que burbujea el SO_2 , de una mezcla de 65 ml de HCl 2%, 0,5-0,7 g NaN_3 (en evitación de interferencias en la determinación) y 2 cc de la solución indicadora obtenida dispersando 10 g de almidón en 10 cc de agua fría, diluyendo a 250 cc con agua hirviendo, añadiendo 12 ml de una solución de NaOH 30% y aforando a un litro, diluyendo seguidamente en ella 24 grs de KI.

-Valoración con bureta, mediante una solución de 0,448 g/l de KIO_3 hasta observar la aparición y estabilización del color azul, tras lo cual se da por terminado el desprendimiento de SO_2 por parte de la muestra y se calcula el %S

$$\%S = \frac{(V_p - V_b) \cdot \text{mg S/cc}}{10 \text{ M}}$$

donde $(V_p - V_b)$ representa la diferencia de cc de iodato gastados por la muestra problema respecto a una prueba en blanco, y M el peso de la misma en gramos, determinándose, mediante sustancias patrón, la equivalencia entre los cc de IO_3^- y los mg de S de la muestra.

DETERMINACION DE CARBONO ORGANICO OXIDABLE.

Fundamento: Un peso conocido de muestra es digerido por un exceso de dicromato en medio ácido, que es posteriormente valorado mediante una solución reductora factorada (sal de Mohr) (6)

Técnica: Digestión de la muestra mediante una mezcla de 20 cc de H_2SO_4 concen-

trado y 10 cc de una solución normal de $K_2Cr_2O_7$, durante 30 minutos, a la temperatura ambiente.

-Preparación del problema para la valoración, previo enfriamiento, mediante la adición de 200 cc de agua destilada, 10 cc de H_3PO_4 concentrado y 1 cc de una solución de difenilamina (0,5 g de difenilamina + 20 cc H_2O destilada por cada 100 cc de H_2SO_4 concentrado), que determina, en la solución, la aparición de un color azul intenso.

-Valoración del problema mediante una solución 0,5N de $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2$ que se vierte con bureta sobre el mismo hasta observar el viraje del color a verde.

-Una vez realizada la valoración, el porcentaje de carbono orgánico se determina mediante la fórmula:

$$\% C = \frac{(V_b - V_p) \cdot 0,195 \cdot F}{M}$$

donde $V_b - V_p$ corresponde a la diferencia entre los mililitros consumidos por la solución problema respecto a una prueba en blanco, siendo M la masa de la muestra en gramos y F el factor de la sal de Mohr.

-Cuando las muestras a analizar contienen una proporción particularmente alta de materia orgánica, como en el caso de las turtas, la cantidad de muestra a emplear, en las anteriores condiciones, debería ser extremadamente exigua, por lo que en estos casos se opta por el empleo de mayor cantidad de dicromato (sólido), realizándose la valoración en una alícuota de la solución problema.

VALORACION DE NITROGENO.

Fundamento: Mineralización del N orgánico a la forma de $(NH_4)_2SO_4$ mediante tratamiento con H_2SO_4 en caliente, y medición colorimétrica, en autoanalizador Technicon, previa combinación con ácido félico en presencia de nitroprusiato sódico y de determinadas concentraciones de ClO^- , que influyen en la sensibilidad.

Técnica:

-Mineralización de 200-500 mg de muestra con 5 ml de H_2SO_4 y 0,5 grs de catalizador (5 grs de Se + 100 grs de K_2SO_4). (Digestión en caliente durante dos horas, incrementando progresivamente la temperatura).

-Dilución y aforado. en frío.

- Medición de una alícuota en el autoanalizador, donde se combina con una solución complejante del Fe (20 g NaOH + 50 g de citrato de Na + 150 gramos de tartrato sódico por litro) y las soluciones de fenato sódico (89 g de fenol + 60 g de NaOH por litro), de hipoclorito (20 ml NaClO 8% p/p Cl activo / litro) y de nitroprosiato de sodio (2 g/l).
- Las soluciones problema, arrastradas en flujo constante a una velocidad de 30 muestras /hora, son calentadas a 38°C y medidas con filtro de 660 nm en cubeta de 1 cm de espesor.
- Una solución de lavado (H_2SO_4 1:10) recorre toda la instalación hasta la entrada de la siguiente muestra.

FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGANICA DE LA TURBA.

La finalidad de las siguientes operaciones es la de aislar los distintos componentes orgánicos de la turba al objeto de proceder a su estudio por separado.

Fundamento: Después de la separación de los compuestos de bajo grado de transformación, se realizan sobre la turba una serie de extracciones repetidas al objeto de solubilizar los compuestos húmicos extraíbles, que son obtenidos en forma de un extracto húmico total, que se diferencia en una fracción soluble de ácidos fúlvicos y otra insoluble de ácidos húmicos cuando se añaden ácidos hasta alcanzar el pH 1,5.

Técnica: Extracción de las substancia bituminosas en un cartucho de celulosa Whatman encerrado en un aparato de Soxhlet, empleando como disolvente la mezcla etanol-benceno 35-65% (56).

- Dispersión de la turba en agua destilada, seguida de centrifugación durante 40 min. a 4500 rpm, con lo que se obtiene una fracción sobrenadante (materia ligera), constituida por los residuos vegetales poco transformados, una solución incolora o amarillenta con los componentes hidrosolubles, y una fracción pesada, mayoritaria, sobre la que se continúa el proceso de extracción.
- Nueva dispersión y agitación en $Na_2P_2O_7$ 0,1M, que solubiliza los ácidos húmicos y fúlvicos. Una vez recogido el sobrenadante, previa centrifugación, se repite el proceso con el mismo extractante, continuando con NaOH 0,1M hasta que deja

de recogerse sobrenadante coloreado. Una parte alícuota del extracto húmico total así obtenido es precipitada con H_2SO_4 para proceder a la separación, desecación al baño a $40^\circ C$ y valoración independiente del C de los ácidos húmicos y fúlvicos respecto al peso de turba, proceso que fue realizado también en las dos fracciones separadas anteriormente con agua.

- El resto del extracto es tratado con HCl y centrifugado previo reposo de 8 horas, separándose el sobrenadante de ácidos húmicos de la fracción insoluble de ácidos húmicos, que permanecen en el fondo del tubo de centrifuga en forma de gel.
- Los ácidos húmicos son lavados mediante centrifugaciones sucesivas en agua ligeramente acidulada y posteriormente dializados frente a agua destilada utilizando membrana de celofán.
- Para la purificación de los ácidos fúlvicos se procedió a su adsorción sobre carbón activo, seguido de lavado hasta la total eliminación de las sales, siendo posteriormente eluidos mediante NH_4OH 0,1N y $(CH_3)_2CO$ 50%. Una vez concentrado el eluato en rotavapor a $30^\circ C$, se procede a la eliminación del amonio mediante cromatografía de intercambio iónico empleando Amberlita IR-120 en forma H^+ (16).
- Los ácidos húmicos y fúlvicos son desecados en estufa de vacío, en presencia de gel de sílice, a la temperatura ambiente.
- Por último, la extracción de los ácidos himatomelánicos con alcohol se llevó a cabo en un Soxhlet a partir de ácidos húmicos en polvo, procediéndose a su desecación en rotavapor a $30^\circ C$. (14).

HIDROLISIS DE POLISACARIDOS.

Fundamento.- El residuo de extracción de la turba es sometido a hidrólisis acida al objeto de poder valorar los azúcares procedentes de la degradación de los polisacáridos mediante colorimetría con antrona, recuperándose el residuo no hidrolizable (ligninas y parte de la fracción mineral). (7,72).

Técnica: Hidrólisis, durante 3 horas a $100^\circ C$, de la muestra tratada con H_2SO_4 5% en peso. Después de la centrifugación, el hidrolizado (correspondiente a los azúcares procedentes de las hemicelulosas) es neutralizado con $CaCO_3$ antes de proceder a la valoración.

-Nueva hidrólisis del residuo anterior mediante H_2SO_4 72% a $0^\circ C$ durante 4 horas, continuado al baño a $100^\circ C$, previa dilución de la muestra hasta un volumen 23 veces superior al original. El hidrolizado es centrifugado y neutralizado, y el residuo (lignina), lavado, pesado, y valorado en C.

-Valoración de los hidratos de carbono con antrona. Se valoran simultáneamente soluciones patrón de glucosa de 5 a 25 γ /cc, obtenidas a partir de una solución madre al 0,25%. La adición de 10 ml de antrona 0,2% en H_2SO_4 95% preparada una hora antes de usarla a fracciones alícuotas de las soluciones standard y a los problemas correspondientes determina la aparición de una coloración variable entre el amarillento y el verde oliva en función de las concentraciones respectivas, que es cuantificada por espectrofotometría a 625 nm después de 15' de reposo, utilizando una prueba en blanco para establecer el 100% T.

CARACTERIZACION DE LA MATERIA ORGANICA DE LAS TURBAS.

FRACCIONAMIENTO DE LAS SUBSTANCIAS BITUMINOSAS.

Fundamento: A partir de las sustancias bituminosas extraídas de una muestra media correspondiente a los distintos horizontes de las turbas, se procede a la separación de la fracción cérea (insoluble en alcohol frío) de la de resinas, procediéndose, sobre la primera de éstas, a su fraccionamiento cromatográfico mediante una serie eluotropa de solventes que permite la separación de tres fracciones de coeficiente de reparto decreciente. (26).

Técnica: Obtención de los betunes mediante extracción en un Soxhlet, con la mezcla etanol-benceno.

-Destilación de la mezcla azeotrópica obtenida en rotavapor hasta conseguir la completa evaporación del benceno, recuperando el betún disuelto exclusivamente en alcohol, que es pasado a un tubo de centrifuga e introducido en un congelador a $-10^\circ C$.

-Centrifugación del extracto, que se diferencia en una fracción insoluble de cera y otra de resina, que es decantada y determinada gravimétricamente. La fracción insoluble de cera es redisuelta en alcohol caliente y reprecipitada en frío varias veces, al objeto de eliminar totalmente las resinas.

-Cromatografía de reparto de las ceras, utilizando S_2C , que arrastra una primera

fracción incolora o verdosa constituida por la parafina bruta contenida en la muestra.

-Nueva elución mediante la mezcla de CHCl_3 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 10:1, que separa los ésteres y los ácidos monocarboxílicos, así como algunos alcoholes libres.

-Elución con CHCl_3 - HCO_2H , que permite separar la fracción más heterogénea de la cera, con el mayor contenido en ácidos grasos.

-Desecación a la temperatura ambiente y determinación gravimétrica de las tres fracciones anteriormente separadas.

CALIDAD DE HUMIFICACIÓN DE LAS TURBAS (17).

a) Procedimiento de Hargitai.

Fundamento: Determinación del "coeficiente de estabilidad" a partir de las relaciones entre las densidades ópticas de un extracto de turba obtenido con NaF, que extrae preferentemente los compuestos húmicos más coloreados y con mayor porcentaje en N, y otro con NaOH, que extrae los menos transformados.

Técnica: Extracción de 0,5 - 1 gr. de turba con 250 cc de NaF 1% durante 18 horas, agitando simultáneamente.

-Nueva extracción con NaOH 0,5% en las mismas condiciones.

-Determinación de las densidades ópticas de los extractos, previo aforado a volúmenes que contengan la misma concentración de carbono, y cálculo del coeficiente de estabilidad:

$$K = \frac{E \text{ NaF}}{E \text{ NaOH} \cdot \text{Ch}}$$

donde Ch es el %C correspondiente al extracto húmico total.

b) Procedimiento de Kozakiewicz.

Fundamento: Determinación del "grado de humificación" a partir de las relaciones entre la razón C/N de la turba (A) y del extracto húmico (B).

$$\text{Grado de humificación} = \frac{\text{Ch}}{A / B}$$

ANALISIS ELEMENTAL DE C,H y N.

LA determinación de C,H y N de los compuestos húmicos y las sustancias bituminosas se llevó a cabo mediante un microanalizador Hewlett-Packard 185.

Fundamento: Los gases procedentes de la combustión de las muestras , arrastra - dos por una corriente de helio, pasan a través de una columna de cromatografía de gases, siendo reconocidos cuantitativamente por un detector de conductividad térmica y expresados en forma de registro gráfico de tres picos a partir de los cuales es posible determinar los porcentajes de N,C y H, por comparación con los correspondientes a una sustancia patrón previamente analizada.

Técnica: Pesada de una cantidad de muestra del orden de $0,6 \pm 0,1$ mg en una microbalanza comunicada con el registrador del aparato, que recibe de ésta la información correspondiente a la masa de muestra introducida.

-Ignición de la muestra mezclada con MnO_2 y WO_3 en un horno de oxidación parcialmente lleno de CuO . Los gases procedentes de la combustión son arrastrados por una corriente de gas inerte (He) hasta un horno de reducción lleno de Cu, que reduce los óxidos de N producidos a N_2 .

-Separación del N_2 , CO_2 y H_2O a su paso por una columna de cromatografía de gas, y posterior registro gráfico de las variaciones en la corriente del catarómetro por efecto del paso de los gases efluyentes.

-Para todas las muestras estudiadas, las temperaturas de los hornos de oxidación y reducción fueron ajustadas a 1070 y 490 °C, respectivamente, el tiempo de oxidación a 50", y el flujo de He a 100 ml/', empleándose cistina como sustancia patrón.

-La determinación del %O se realizó por diferencia respecto a los otros tres elementos una vez referidos a la muestra libre de cenizas.

ELECTROFORESIS DE LOS COMPUESTOS HUMICOS.

Fundamento: Los ácidos fúlvicos y las soluciones alcalinas de los ácidos húmicos presentan carácter aniónico, pudiendo ser fraccionados en función de su movilidad iónica al desplazarse sobre un medio adecuado (papel de filtro) que ha sido hecho conductor mediante una solución salina, y en cuyos extremos se aplica un potencial eléctrico. (18).

Técnica: Los compuestos húmicos son disueltos en NaOH a razón de 12 mg/ml, aplicándose sobre una tira de papel Whatman nº 1 de 30 x 4 cm un volumen de 5 µl de la misma.

-El desarrollo de los electroforegramas se llevó a cabo mediante fuente y cubeta "Desaga", empleando tampón bórax (9,54 g/l) y operando a una tensión de 200 V durante un tiempo aproximado de 2 horas, en función de la movilidad electroforética de la muestra.

-La integración de los electroforegramas se llevó a cabo mediante un densitómetro "Chromoscan".

FILTRACION A TRAVES DE GEL.

Fundamento y técnica: Por medio de la filtración a través de Sephadex es posible fraccionar las sustancias húmicas en función de su tamaño molecular, dependiendo del grado de polimerización de las moléculas correspondientes.

El Sephadex utilizado como medio de separación se presenta como un dextrano modificado en forma de esférulas microscópicas, cada una de las cuales constituye a su vez un sistema poroso tridimensional que actúa de filtro molecular.

Cuando las moléculas de los compuestos húmicos son eluidas a través de una columna llena de Sephadex, se produce una doble separación. Por una parte, los ácidos húmicos de mayor tamaño molecular, no pudiendo penetrar dentro de las esférulas porosas, discurren libremente entre los poros delimitados por éstas, correspondientes a pequeños tetraedros de caras curvas y cóncavas, y alcanzan rápidamente el extremo opuesto de la columna, constituyendo la fracción excluida, integrada por las micelas de peso molecular superior a una constante (rango superior), característica de cada tipo de gel.

Por otra parte, los ácidos húmicos de menor tamaño molecular, que penetran dentro de las esférulas del dextrano, experimentan una disminución en su velocidad de elución, inversamente proporcional a su grado de polimerización, distribuyéndose en una serie de fracciones constituidas por micelas de tamaños moleculares definidos (fracciones retenidas).

La fracción retenida cuyo volumen de elución es igual a la capacidad de la columna se encuentra formada, a su vez, por el conjunto de moléculas de tamaños moleculares inferiores a otra constante del gel o rango inferior.

Para la determinación de esta serie de valores se introduce el coeficiente K_{av} :

$$K_{av} = \frac{V_e - V_o}{V_t - V_o}$$

Donde V_e es el volumen de elución de cada fracción, V_t el volumen total de la columna y V_o el volumen que ocupan los huecos delimitados entre las esferulas del gel, que corresponde al volumen de elución de un compuesto patrón cuyas moléculas se excluyen en su totalidad.

Las distintas fracciones presentan valores de K_{av} comprendidos entre 0 y 1, inversamente relacionados con su tamaño molecular. Cuando las moléculas experimentan algún tipo de adsorción por parte del gel, la elución puede verse retardada, de forma que el K_{av} de la última fracción puede resultar ligeramente superior a 1.

Para la filtración a través de gel de los ácidos húmicos se emplearon Sephadex G-100 y G-50 (rangos comprendidos entre 10^5 y 10^3 y entre 10^4 y 5×10^2 , respectivamente). Este último gel se utilizó también en el caso de los ácidos himatomelánicos. Para los ácidos fúlvicos, el fraccionamiento tuvo lugar mediante G-25 (5000 - 100), utilizando como efluente en todos los casos agua destilada hervida con 0,02% $NaNO_3$ a razón de 1,5 ml/min. y columna "Pharmacia K 25/65" ($V_t = 200$ ml).

-El registro de las curvas densitométricas correspondientes se llevó a cabo mediante la técnica de flujo continuo empleando un espectrofotómetro Zeiss PM-QII con registrador Kipp-Zonen BD-8 incorporado, a la longitud de onda de 450 nm.

-La cantidad de muestra aplicada corresponde a 2 ml de una solución que contiene 0,136 mg C/ml NaOH 0,1N, empleándose Azul Dextrano 2000 para la determinación del V_o . (18).

ESPECTROSCOPIA VISIBLE.

Fundamento: La densidad óptica de los compuestos húmicos se encuentra directamente relacionada con el %C de su molécula y su grado de polimerización, así como con la relación en que se encuentran los constituyentes aromáticos respecto a los de carácter lineal y con el grado de condensación del "núcleo" de la molécula de los ácidos húmicos. *

El registro gráfico de las densidades ópticas correspondientes a las distintas longitudes de onda permite el trazado del espectro visible.

Técnica : Preparación de una solución de 0,136 mgC/ml NaCO_3H de los compuestos húmicos extraídos.

-Medición de las densidades ópticas correspondientes a las longitudes de onda de 728, 665, 619, 574, 533, 496 y 465 nm. (36).

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Fundamento: La incidencia de un haz de luz infrarroja sobre los distintos grupos funcionales de los compuestos determina una serie de vibraciones entre sus átomos que pueden ser reconocidas mediante un sistema espectrofotométrico, e interpretadas en función de los diversos grupos funcionales y componentes estructurales de las moléculas.

Técnica: Para el registro de los correspondientes espectros IR se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer 325, empleando la técnica de la pastilla de KBr (300 mg), conteniendo un peso de muestra desecada 12 horas en estufa de vacío correspondiente a 1,8 mg en el caso de los ácidos húmicos y fúlvicos, 1,4 en las turbas, 1,2 en los ácidos humatomelánicos y 1 mg en las sustancias bituminosas.

ANÁLISIS TÉRMICO.- TERMOGRAVIMETRÍA.

Fundamento. Por medio de una termobalanza es posible obtener el registro gráfico correspondiente a las pérdidas de peso experimentadas por una muestra contenida en un horno cuya temperatura se incrementa en forma lineal.

Se obtiene de esta forma una curva ascendente de pendiente variable en función de las distintas etapas de la pirólisis. Al objeto de facilitar la interpretación de la curva termogravimétrica, el aparato obtiene la primera

derivada de dicha función, y la registra simultáneamente (termogravimetría diferencial) en forma de una curva constituida por diversos picos cuyas superficies son proporcionales a los porcentajes en peso del compuesto que son destruidos durante los intervalos de temperatura correspondientes.

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL .- Las etapas de la pirólisis que se suceden durante la degradación térmica de los compuestos también pueden ser reconocidas mediante una instalación que mide las variaciones de temperatura experimentadas por la muestra con respecto a una sustancia patrón térmicamente inerte, en la que dichas variaciones son función exclusiva del incremento lineal de la temperatura del horno.

La muestra problema y la de referencia se encuentran encerradas en unos recipientes en contacto con sendos termopares, que suministran la información que es transmitida a un registro similar al utilizado en el estudio termogravimétrico.

Cuando las fases pirolíticas se encuentran presididas por una reacción endotérmica, la muestra absorbe la temperatura suministrada por el horno, obteniéndose en el registro gráfico un pico trazado por debajo de la línea de base. Si por el contrario, la reacción es exotérmica, dicha temperatura se suma con la que es suministrada por el horno, y el pico que aparece en la gráfica asciende sobre el nivel correspondiente a la línea base.

Si bien las fases reconocidas mediante las técnicas de termogravimetría y análisis térmico diferencial suelen ser cualitativamente correspondientes, la segunda técnica suministra información sobre la naturaleza de las reacciones que tiene lugar durante la pirólisis, en tanto que la primera permite estimar la proporción en que se encuentran los componentes que intervienen en las mismas.

Técnica: Las curvas correspondientes fueron obtenidas mediante una termobalanza CHYO mod TRDAH₃ con registro acoplado, empleándose 200 mg de muestra diluida al 7,5% con Al₂O₃ calcinada, sustancia que se utilizó también como muestra de referencia.

-Utilizando en todos los casos una velocidad de calentamiento de 10°C/°, la sensi-

- 37 -

bilidad utilizada para el trazado de las curvas de TG y TGD fué ajustada a 50 mg y a 5 mg/', respectivamente, y a 250 μ V en el caso del ATD.

MATERIAL.- Descripción de las muestras.-

Muestras M.

Localidad: Término de Moguer (Huelva)

Situación: Turbera "Las Madres"

Altitud: 15-20 m.s.m.

Inclinación: Llano

Formación geológica : Materiales cuaternarios poligénicos

Vegetación: Cladium mariscus; Dryopteris sp.; Phragmites communis; Erica sp.; Typha sp.

Muestras estudiadas: M-1: 22-45 ; M-2: 45-80 ; M-3: 80-100 cm de profundidad

Muestras D.

Localidad: Daimiel (Ciudad Real)

Situación: Finca "Zoacorta" (Ojos del Guadiana)

Altitud: 560 m.s.m.

Inclinación: Llano

Formación geológica : Calizas kársticas pontienses.

Vegetación: Cladium mariscus; Phragmites communis

Muestras estudiadas : D-1: 0-90 ; D-2: 90-150 ; D-3: 150-200 cm de profundidad

Muestras T.

Localidad: Torreblanca (Castellón de la Plana)

Situación: Turbera de Torreblanca

Altitud: 0 m.s.m.

Inclinación: Llano

Formación geológica: Formaciones lagunares costeras.

Vegetación: Eliminada

Muestras estudiadas: T-1: 0-50 ; T-2: 50-100 ; T-3: 100-200 cm de profundidad

Muestras P.

Localidad: Padul (Granada)

Situación: Turbera de Padul

Altitud: 760 m.s.m.

Inclinación: Llano.

Formación geológica: Cubeta neógena con fuerte subsidencia.

Vegetación: Eliminada.

Muestras estudiadas: P-1: 10-50 ; P-2: 50-100 ; P-3: 100-140 cm de profundidad.

Muestra N: Turba Neuhaus (Alemania). Inscrita en el Registro de la Dirección General de la Producción agraria con el nº 4.765

RESULTADOS Y DISCUSION

GRADO DE DESCOMPOSICIÓN DE LAS TURBAS - CONTENIDO EN FIBRAS.

En la tabla I se muestran los resultados correspondientes al fraccionamiento mecánico de las turbas, que permite reconocer la proporción en que se encuentran los residuos vegetales parcialmente descompuestos ("fibras"), constituyentes de las fracciones formadas por las partículas de mayor tamaño ($>100 \mu\text{m}$, por definición).

El contenido en fibras de la turba da Mazagón presenta gran variabilidad en función de la profundidad, de tal forma que el horizonte superior, con más del 66%, queda incluido dentro de los límites de variabilidad de las turbas fibricas, el horizonte profundo (6,8%), a las sápricas, y el intermedio, a las hémicas. De las cuatro turbas españolas estudiadas, es la de Mazagón la que muestra más claramente el incremento en el grado de descomposición en función de la profundidad, que puede ser, incluso, directamente reconocido mediante la serie -ción de colores desde el marrón claro hasta el negruzco, correspondiente al horizonte subyacente a la capa freática, cuya evolución se encuentra más influida por el substrato mineral que por el clima.

La turbera de Daimiel se encuentra constituida por turba negra a lo largo de todo el perfil, siendo su característica más acusada, desde el punto de vista organoléptico, el elevado contenido en raíces parcialmente descompuestas. Estos residuos orgánicos, que presentan en ocasiones tamaño relativamente grande, fueron considerados en su mayor parte como constituyentes de la turba, y no como elementos extraños, dada su abundancia y el hecho de que formasen parte, incluso, de horizontes relativamente profundos.

Es por esto por lo que la fracción mayor a 2 mm presenta en todos

TABLA I.-

FRACCIONAMIENTO MECANICO DE LAS TURBAS

Muestra	> 2 mm	< 2 mm > 1 mm	< 1 mm > 0.5 mm	< 0.5 mm > 0.25 mm	< 0.25 mm > 0.10 mm	< 0.10 mm	Suma de fibras	Tipo de turba
M-1	12,74	9,97	16,62	16,89	10,52	33,26	66,74	Fíbrica
M-2	4,77	7,04	16,59	12,50	11,59	47,51	52,49	Hémica
M-3	0,33	0,06	1,32	1,58	3,67	93,04	6,96	Sáprica
D-1	61,30	0,45	0,50	1,71	4,95	31,09	68,91	Fíbrica
D-2	34,94	1,28	0,41	1,25	19,80	42,32	57,68	Hémica
D-3	32,94	1,00	0,50	1,00	20,13	44,43	55,57	Hémica
T-1	3,65	1,24	2,25	4,61	3,72	84,53	15,47	Sáprica
T-2	3,02	0,54	3,10	5,89	3,77	83,68	16,32	Sáprica
T-3	1,01	3,44	3,20	4,94	4,43	82,98	17,02	Sáprica
P-1	0,00	0,00	3,80	1,57	0,00	94,63	5,37	Sáprica
P-2	0,00	0,00	0,37	0,38	1,05	98,20	1,82	Sáprica
P-3	0,00	0,00	0,00	0,36	0,96	98,68	1,32	Sáprica
N	10,98	66,72	6,87	6,63	2,62	6,18	93,84	Fíbrica

los casos valores muy elevados respecto al resto de las fracciones de fibras, que resultan relativamente escasas, como corresponde a las turbas negras.

Desde este punto de vista, la turba puede ser clasificada como fíbrica en el horizonte superficial y como hénica en los dos más profundos, presentando, al menos en las dos muestras más superficiales, la morfología de una turba negra constituida por una cierta proporción de material finamente dividido englobado en un retículo constituido por las partes hipogeas de los vegetales, que permanecen relativamente poco descompuestas por encima del horizonte sumergido.

La turbera de Torreblanca presenta gran homogeneidad respecto al grado de descomposición a lo largo del perfil. La turba, de color negro, presenta muy pequeña cantidad de raicillas, y bastantes conchas de gasterópodos, siendo clasificada como sáprica en los tres horizontes estudiados.

Por último, la turbera de Padul es la que presenta el grado de descomposición más elevado, estando constituida por finísimas partículas negras, las mayores de las cuales apenas alcanzan las 500 micras de diámetro. La proporción de material sáprico, relativamente constante a lo largo del perfil, muestra cierta tendencia a aumentar en profundidad, de tal forma que los dos últimos horizontes presentan menos del 2% de fibras.

La muestra extranjera, "Neuhaus", por el contrario, es una turba rubia fíbrica, con más del 90% de partículas mayores a 100 μ m, constituida por residuos de musgo poco descompuestos y de color claro, donde más del 70% del material forma parte de las fracciones de tamaño superior a 1 mm.

PROPIEDADES HIDROFÍSICAS.

Los principales parámetros hidrofísicos de las turbas (Tabla II) aparecen netamente relacionados entre sí.

La turbera de Mazagón presenta porosidades del orden del 80 %, algo más elevadas en los dos primeros horizontes que en el horizonte sáprico, en el que las densidades aparentes, sobre todo la seca, resultan netamente superiores. La relación entre la densidad aparente húmeda y la seca, que da idea de la retracción experimentada por la turba en el curso de la desecación, presenta

TABLA II

PROPIEDADES HIDROFÍSICAS DE LAS TURBAS

Muestra	Porosidad (%)	Capacidad de campo (%)	Agua de retención (%)			Dbh (#)	Dbs (#)	Dbh Dbs	Dr (#)
			0,33 atm	1,75 atm	15,00 atm				
N-1	87,28	388,52	103,41	102,12	101,20	0,23	0,26	0,88	1,81
N-2	87,90	496,65	125,30	120,11	100,00	0,19	0,22	0,86	1,57
N-3	82,65	124,06	101,20	98,12	47,10	0,32	0,43	0,74	1,84
D-1	89,00	1212,19	345,98	284,38	179,30	0,17	0,48	0,35	1,66
D-2	83,00	508,44	168,38	143,34	87,36	0,32	0,46	0,69	1,95
D-3	96,23	839,50	225,61	180,20	131,62	0,09	0,71	0,12	2,39
T-1	92,30	913,97	350,70	290,50	229,05	0,12	0,44	0,27	1,56
T-2	91,80	950,00	369,90	300,67	228,04	0,14	0,67	0,21	1,71
T-3	93,20	1175,80	490,11	402,20	362,45	0,11	0,72	0,15	1,62
P-1	78,00	536,36	240,12	186,04	170,12	0,35	0,73	0,48	1,59
P-2	90,90	865,33	385,02	297,35	234,33	0,18	0,38	0,47	1,98
P-3	92,69	1042,96	540,81	390,23	284,83	0,16	0,46	0,35	2,19
N	88,10	1297,36	240,76	203,71	196,16	0,05	0,13	0,69	0,42

(#): g/cc ; (%): % de agua en peso seco de turba

valores muy elevados en los dos primeros horizontes, en tanto que el tercero, de turba negra, muestra un valor más bajo, como corresponde al volumen mucho más reducido de la turba seca, a pesar de que su porosidad es del orden de la correspondiente a los horizontes 1 y 2. Es, sin embargo, característica general de las turbas sápricas el encoger grandemente durante la desecación, al carecer de las estructuras vegetales de las turbas fibrosas, que desempeñan una función esquelética en este sentido, impidiendo la retracción.

La relación entre las densidades aparentes del horizonte hémico - presenta valores intermedios respecto al superficial y el profundo. En cuanto a las densidades reales, el valor más elevado corresponde al horizonte profundo, de elevado contenido en cenizas.

Los valores correspondientes a la retención de agua (Tabla II y fig 1) resultan relativamente reducidos, en particular, en el horizonte sáprico, cuyo escaso contenido en materia orgánica lo asemeja en este sentido a los suelos no turbosos. De cualquier forma, la capacidad de campo de las turbas resulta siempre muy elevada, superior al 100% (ya que la turba es capaz de retener varias veces su peso en agua), y en el caso de la turbera de Mazagón, el valor más elevado corresponde al horizonte hémico (496%), constituido por partículas más finas que el superior, y el más reducido, al horizonte sumergido, cuya capacidad de campo es la más baja entre todas las turbas estudiadas, a consecuencia de su elevado contenido mineral.

La turbera de Daimiel presenta porosidades del mismo orden que las de Mazagón, o ligeramente más elevadas, en los dos horizontes superiores, si bien el horizonte profundo, que en este caso presenta un porcentaje de cenizas cuantitativamente comparable, presenta una porosidad superior al 96%. La densidad aparente húmeda en esta tercera muestra resulta, por su parte, muy reducida, así como la razón Dbh/Db_s , indicando una gran retracción de la turba, circunstancia ésta común a todas las turbas negras estudiadas, en particular, a las recogidas en los horizontes sumergidos.

Característica notable del horizonte superficial es su estabilidad frente a la retracción determinada por el predominio de restos radiculares

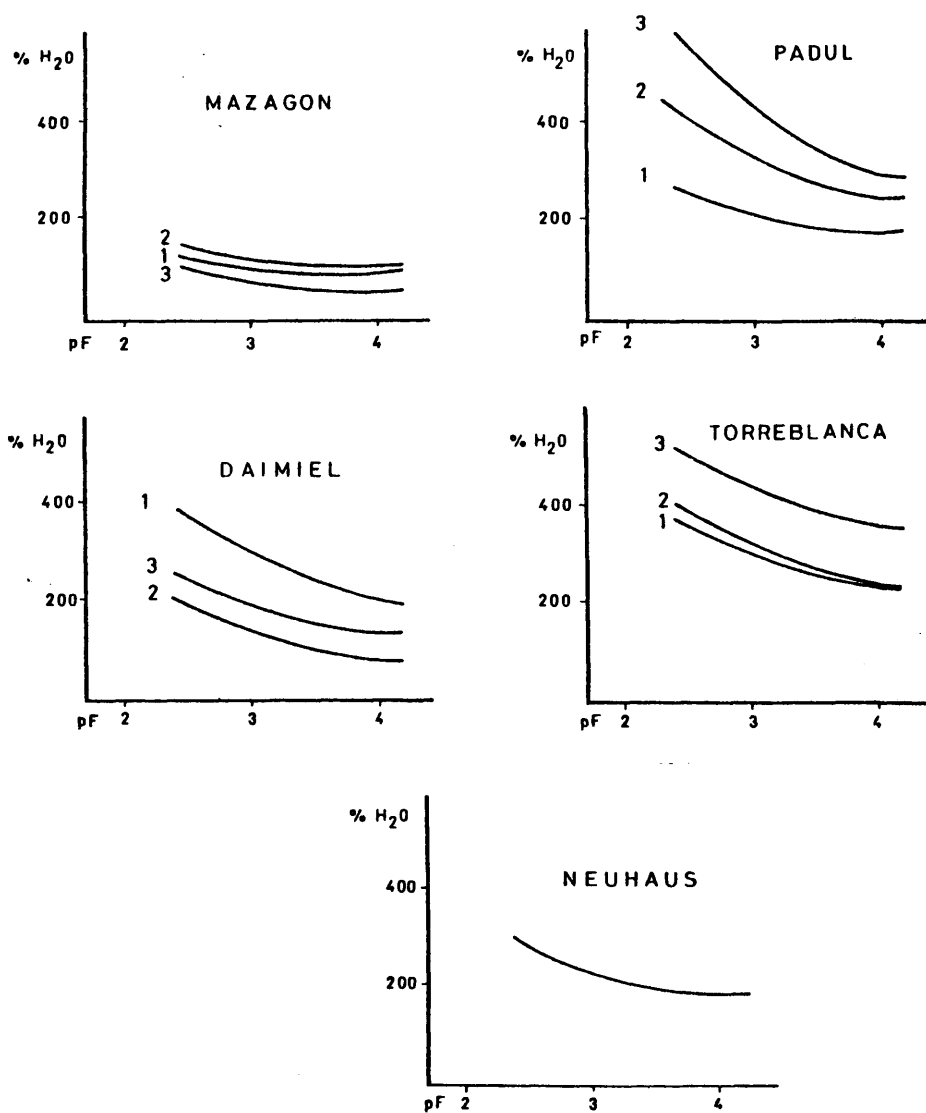


Fig 1.- Curvas de pF de las turbas.

que sustentan mecánicamente la fracción fina de la turba. Tal es así que este primer horizonte no muestra disminución alguna en su volumen aparente después de la desecación, si bien adquiere entonces una estructura reticular al recubrir el material finamente dividido la superficie de las fibras de gran tamaño. El valor señalado en la tabla II para la Db seca, sin embargo, es estimado en 0,48, (y no como 0,17, que sería la misma de la Db húmeda), puesto que la disminución de volumen puede ser determinada mediante el procedimiento de la arena fina, que penetra libremente a través del retículo, rellenando los grandes poros delimitados por las fibras que sustentan el resto de la turba seca.

Las Dr, por su parte, más elevadas que las correspondientes a la turba de Mazagón, muestran cierta tendencia a aumentar en profundidad.

Los valores de retención de agua resultan mucho más elevados a los correspondientes a Mazagón (a pesar de que la porosidad de la muestra superficial es comparable en ambos casos), por cuanto en este parámetro influye tanto el contenido en poros como el diámetro de los mismos, correspondiendo siempre los valores más bajos al horizonte intermedio, cuya porosidad es algo más reducida.

La turbera de Torreblanca presenta la porosidad más elevada entre todas las muestras estudiadas. A esto corresponden sus bajas densidades aparentes y los reducidos valores de la razón Dbh/Dbs, de acuerdo con la elevada retracción experimentada por la turba al desecarse.

Es el horizonte intermedio el que presenta las mayores Dr y Dbh, si bien esta serie de valores no presentan gran variabilidad a lo largo del perfil. Por otra parte, puede hacerse notar el interés que presenta la determinación de la Dbs, por cuanto presenta diferencias más acusadas entre las distintas muestras que las Dbh.

La capacidad de campo de la turba de Torreblanca resulta, en conjunto, la más elevada entre todas las turbas españolas estudiadas, mostrando un sensible incremento en función de la profundidad. Particularmente elevados son los valores correspondientes al contenido en agua en el punto de marchitamiento, que puede superar el 300% en el horizonte profundo. En estas muestras se hace patente el hecho de que un gran porcentaje de humedad queda retenido en la turba en

forma de agua capilar no absorbible, que no puede ser adquirida por las plantas, incapaces de desarrollar suficiente presión osmótica para absorberla.

En la turba de Torreblanca, entre la tercera y la cuarta parte de la capacidad de campo se encuentra en esta forma. En las otras turbas, dichos porcentajes resultan del mismo orden, excepto en la de Daimiel y en la turba "Neuhaus", de acusada macroporosidad, donde el contenido en agua en el punto de marchitamiento sólo representa de un 14 a un 17% de la capacidad de campo.

La turbera de Padul, que presenta el grado de descomposición más elevado, muestra también un incremento en la porosidad en función de la profundidad, acompañado por un aumento de la Dr. Las razones Dbh/Db, por su parte, muestran diferencias acusadas, disminuyendo ostensiblemente en el sentido del horizonte profundo, al que corresponde el valor más bajo (0,35) que da idea del pequeño volumen a que queda reducida la turba seca.

Las capacidades de retención de agua resultan siempre muy elevadas y, al igual que en la turbera de Torreblanca, se relacionan directamente con la profundidad, presentando los valores más elevados en los horizontes afectados más directamente por la hidromorfía.

La turba extranjera, de tipo fábriico, muestra una porosidad del orden de la correspondiente a la turba de Mazagón, si bien las Dr y Db son mucho más bajas, como corresponde, en el primer caso, al escaso contenido en cenizas (1,5%).

Los tres tipos de densidades estudiadas presentan valores inferiores a los de las demás muestras estudiadas, siendo la razón Dbh/Db (0,69) relativamente elevada, si bien inferior al de la turba de Mazagón, cuyas fibras, mucho más rígidas, se reblandecen y deforman menos en contacto con el agua.

La principal característica de este tipo de turba reside en su elevada capacidad de campo, que supera a la de todas las muestras estudiadas. Sin embargo, la acusada macroporosidad se pone de manifiesto por el hecho de que a presiones más elevadas resulte mucho más baja, de tal forma que si bien la reserva hídrica de esta turba no es tan elevada como en las muestras sápricas estudiadas, la mayor parte del agua de retención, en cambio, puede ser fácilmente absor -

bible por las plantas, representando el agua capilar no absorbible tan solo el 15% de la capacidad de retención.

PROPIEDADES AGROQUIMICAS.

En la tabla III aparecen algunos parámetros que suelen ser comúnmente utilizados para la estimación de la fertilidad potencial de los suelos y abonos naturales.

La turbera de Mazagón presenta un pH netamente ácido, que muestra una sensible disminución en función de la profundidad, así como un porcentaje de cenizas que se incrementa en el mismo sentido, llegando a constituir, en el horizonte sáprico casi los dos tercios del peso de la turba. El porcentaje de carbono de dicho horizonte (20,7%), resulta el más escaso entre todas las muestras estudiadas, mientras que el horizonte intermedio presenta el contenido en carbono más elevado de la turba de Mazagón. En cuanto a los porcentajes de nitrógeno, los valores superiores corresponden a los horizontes con mayor proporción de residuos orgánicos poco descompuestos.

Por otra parte, y entre los nutrientes asimilables, pueden destacarse las bajas proporciones de Ca, como corresponde a las turbas ácidas, que disminuyen, a su vez, en función de la profundidad, siendo los horizontes más directamente afectados por el nivel freático los que presentan el contenido en calcio asimilable más bajo entre todas las turbas españolas estudiadas.

El Mg asimilable, por su parte, se encuentra igualmente en escasas proporciones, predominando en los horizontes con mayor contenido en fibras, así como el P_2O_5 , ausente en el horizonte profundo.

El Na, en cambio, resulta relativamente escaso, correspondiendo al horizonte fibroso el más reducido de los porcentajes encontrados. El K_2O , por su parte, muestra valores más elevados, como en el caso del sodio, en el horizonte hémico.

Por último, el contenido en azufre, que es determinado frecuentemente en los materiales combustibles con objeto de obtener una idea acerca de la proporción de gases tóxicos desprendidos, muestra en todos los casos valores muy reducidos, sobre todo en el horizonte intermedio.

TABLA III

PROPIEDADES AGROQUÍMICAS DE LAS TIERRAS

Muestra	pH	% C orgánico	% cenizas	Elementos asimilables (mg/100g)					% S	% CO_3^{2-}	% N	C/N	Color (Munsell)
				Ca	Mg	P_2O_5	Na	K_2O					
M-1	3,6	45,51	22,2	3780	1224	2,5	11,2	30	0,80	0,00	1,87	24,33	10R 3/3
M-2	3,2	47,37	18,4	2520	900	2,5	17,2	44	0,55	0,00	1,81	26,17	10R 3/2
M-3	2,4	20,69	61,2	720	220	0,0	15,4	12	0,90	0,00	1,03	19,52	10R 4/1
D-1	9,3	46,67	30,7	16560	4140	3,0	180,0	16	1,85	< 0,1	1,40	23,34	10R 2/2
D-2	7,6	35,66	33,3	18000	2772	2,5	90,0	5	1,30	31,56	1,10	32,42	10R 3/1
D-3	5,4	31,85	32,7	17100	2269	1,5	70,1	6	2,00	21,13	1,31	24,50	10R 3/1
T-1	6,4	26,62	28,1	12600	5355	2,0	2400,0	100	2,20	0,47	1,80	20,38	10R 3/2
T-2	6,1	35,09	27,1	11160	4320	8,2	1400,0	84	3,15	0,48	1,80	19,49	10R 2/2
T-3	6,0	44,25	19,2	11520	4680	2,5	1520,0	82	2,85	0,60	1,80	24,58	10R 2/1
P-1	5,4	43,60	22,2	15660	2970	11,0	17,4	3	2,20	0,00	2,04	21,40	5R 2/1
P-2	5,5	47,20	16,7	18000	3060	4,0	18,4	2	2,75	0,00	1,73	27,30	5R 2/1
P-3	6,7	47,50	11,3	16020	3222	4,0	20,4	3	2,65	0,00	2,15	22,11	5R 2/1
N	3,5	58,56	1,5	1080	1260	< 1	55,0	18	0,22	0,00	0,75	78,08	10R 4/3

La turbera de Daimiel, neutra o básica, presenta los valores de pH más altos entre todas las muestras estudiadas, sobre todo en los dos últimos horizontes, donde resulta francamente alcalina. La presencia de carbonatos, imperceptible en el horizonte superior, se incrementa bruscamente en profundidad, presentando valores del 30% en la capa intermedia, en la que pueden aparecer incluidos pequeños estratos o lentejones blanquecinos que alcanzan el 68% de carbonatos, si bien a partir del nivel freático, en cambio, el porcentaje vuelve a disminuir hasta proporciones del orden del 20%.

El contenido en cenizas, relativamente homogéneo a lo largo del perfil, presenta el valor más bajo en el horizonte superior, en tanto que los porcentajes de C orgánico disminuyen en función de la profundidad, paralelamente a la razón C/N correspondiente, que resulta, por su parte, la más elevada entre las turbas españolas estudiadas, como corresponde al reducido contenido en nitrógeno.

La proporción de calcio asimilable, mucho más elevada que en la turbera de Mazagón, predomina en el horizonte intermedio. Las de Mg y P_2O_5 , igualmente, se distribuyen en función inversa al grado de descomposición de la turba.

El contenido en Na, relativamente alto respecto a las turbas terrestres estudiadas, muestra, al igual que el K_2O , la misma tendencia al empobrecimiento en profundidad. El azufre, por último, se encuentra en proporciones bastante reducidas, si bien superiores a las de la turbera de Mazagón.

La turba de Torreblanca presenta un pH de 6, o ligeramente superior, en superficie. El contenido en ceniza, del orden de la cuarta parte en peso de la turba, disminuye sensiblemente en función de la profundidad, correspondiendo al tercer horizonte el valor del 19%, así como un valor del %C y relación C/N mucho más altas.

El alto porcentaje de N (1,8%), en cambio, se muestra constante a lo largo del perfil. La proporción de carbonatos, mucho más reducida que la de la turbera de Daimiel, corresponde a porcentajes comprendidos entre 0,47 y 0,60 %, y, al contrario que la mayor parte de los nutrientes minerales, aumenta en profundidad. Así pues, el calcio asimilable resulta mucho más abundante en el hori-

rizonte superficial que en los otros dos, mostrando el magnesio los valores más elevados entre las turbas estudiadas, disminuyendo, como suele ser habitual, en función de la profundidad, circunstancia ésta que se observa también en el Na y K_2O , como corresponde a la influencia del agua marina que baña la turba. El fósforo asimilable aparece en mayor proporción en el horizonte intermedio, y el contenido en azufre total, comprendido entre el 2 y el 3%, presenta el valor más elevado entre todas las turbas estudiadas.

La turbera de Padul presenta valores de pH relativamente elevados, sobre todo en los horizontes más profundos. Los bajos porcentajes de ceniza muestra acusada tendencia a disminuir en profundidad, donde representan el 11%, valor más reducido entre todas las turbas españolas estudiadas. La proporción de carbono orgánico tiende a aumentar en profundidad, y el de nitrógeno resulta, en todos los casos, relativamente elevado, correspondiendo el valor más reducido al horizonte intermedio.

El Ca asimilable se presenta en elevadas proporciones, comparables a las de la turbera de Daimiel, correspondiendo el valor máximo al horizonte intermedio. El contenido en Mg se incrementa en función de la profundidad, así como el sodio asimilable, tal vez desplazados por algún tipo de proceso de lavado.

El P_2O_5 se encuentra siempre en notables proporciones, en particular, en el horizonte superficial, en el que pudiera suponerse la influencia de la acción antropozógena.

El potasio asimilable, por su parte, se encuentra en las proporciones más bajas entre todas las turberas estudiadas, y el azufre total, por último, presenta valores relativamente elevados.

La turba testigo extranjera, a cuyas propiedades hidrofísicas parece ser exclusivamente atribuibles sus interesantes propiedades, muestra el valor de N más bajo, que junto al %C más elevado entre todas las muestras, determina una relación C/N que alcanza casi el valor 80. El pH, por su parte, resulta sumamente ácido.

El contenido en cenizas representa el 1,5% en peso de la turba, y la mayor parte de los cationes asimilables (y el azufre) se encuentran entre los

valores más bajos entre todos los descritos con anterioridad, en particular a la turba española de similar grado de descomposición, M-1, a la que solo supera en el contenido de Mg (determinado por el aporte de clorofila procedente de los musgos) y de Na asimilable.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICA.

La concentración de cationes de cambio, expresados en meq/100 grs, aparece en la tabla IV, en la que se aprecia la misma tendencia generalizada al empobrecimiento de bases en los horizontes profundos.

La turbera de Mazagón no contiene concentración apreciable de K de cambio, mostrando una proporción de Na relativamente constante, y una notable reducción en el contenido de Ca en profundidad, predominando este último en el horizonte fábrico, donde el Mg resulta casi 5 veces más abundante en el horizonte profundo. La capacidad de cambio, T, presenta los valores más reducidos entre las turberas españolas estudiadas, siendo la acidez de cambio (H), más elevada en el horizonte profundo, que presentaba el pH más reducido, observándose, en conjunto, una disminución en la suma de bases (S) en función de la profundidad.

La turbera de Daimiel presenta, como era de esperar, elevados valores de Ca de cambio, predominante en el horizonte intermedio (con más de un 30% de carbonatos). Simultáneamente se revela como la turba más rica en Mg de cambio entre todas las estudiadas, atribuible a la elevada proporción de residuos vegetales, y que disminuye en función de la profundidad. Los valores de K, del mismo orden que los correspondientes a la turba de Torreblanca, disminuyen igualmente en profundidad.

La capacidad total de cambio y la suma de bases, por tanto, corresponden a los valores más elevados entre las muestras estudiadas, reduciéndose en profundidad y distribuyéndose la concentración de H^+ paralelamente al pH de la turba.

En las muestras de Torreblanca, el valor más llamativo corresponde a la concentración de sodio, más de 8 veces más abundante en superficie que en el tercer horizonte, siendo el Ca y el Mg igualmente abundantes en superficie por la influencia, en el primer caso, de la capa de margas que recubre externamente

TABLA IV

COMPLEJO DE CAMBIO DE LAS TURBAS (meq /100 g)

Muestra	T(※)	S(※※)	V(※※※)	H(⊕)	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
M-1	60,23	32,18	53,42	28,05	4,66	0,00	16,07	11,45
M-2	36,08	24,89	68,99	11,19	5,09	0,00	10,64	9,16
M-3	55,53	12,75	22,96	42,78	4,98	0,00	5,20	2,57
D-1	172,95	121,31	70,14	51,64	4,34	1,28	75,02	40,69
D-2	131,96	118,06	89,47	13,90	2,60	1,28	85,00	29,18
D-3	109,04	89,18	81,79	19,86	2,17	0,64	65,21	21,37
T-1	143,36	124,51	86,85	21,85	60,76	1,28	30,08	32,47
T-2	50,34	26,51	52,66	23,83	13,06	0,64	5,10	7,81
T-3	43,36	17,54	40,45	25,82	7,38	0,64	5,10	4,52
P-1	138,19	53,21	38,50	84,98	0,00	0,00	23,60	29,61
P-2	61,70	27,44	44,47	34,26	0,00	0,69	12,53	14,25
P-3	62,05	23,52	37,90	38,53	0,00	0,00	12,50	11,02
N	63,93	12,29	19,22	51,64	1,08	1,28	5,00	4,93

(※): Capacidad total de cambio ; (※※): Suma de bases ; (※※※): Grado de saturación = 100 S/T ; (⊕): Hidrógeno de cambio

la turbera. La T, S y V, así como todos los cationes citados, disminuyen marcadamente en función de la profundidad, al contrario que la acidez de cambio, de nuevo relacionada con los valores de pH.

En la turbera de Padul es de notar la escasez de metales alcalinos de cambio. El Ca y Mg, en cambio, se encuentran en proporciones bastante apreciables.

Igualmente aparece la tendencia a la disminución de elementos en profundidad, de tal forma que la capacidad total de cambio del horizonte profundo apenas corresponde al 45% de la del superficial.

En la acidez de cambio se observa de nuevo un descenso paralelo a los valores de pH, que se incrementan en profundidad.

Por último, la turba extranjera, que presenta los valores correspondientes a la S y V más reducidos de todas las muestras, contiene bajas proporciones de los cationes de cambio.

CONTENIDO MINERAL EN LAS CENIZAS.

La digestión ácida de las cenizas de las turbas mediante HCl permite determinar en solución una serie de cationes de los cuales, cierta cantidad, se encuentran en forma no asimilable, pero que permite obtener una idea sobre la fertilidad potencial de la turba, toda vez que los procesos de meteorización natural podrían, bajo determinadas circunstancias, realizar a lo largo del tiempo, efectos comparables al HCl, bajo cuya acción se diferencia una fracción insoluble, constituida por los silicatos, cuya destrucción requiere el empleo de tratamientos más enérgicos y una fracción soluble en la que son determinados los cationes que se muestran en la tabla V.

La turba de Mazagón presenta los porcentajes (x) de fracción resistente al HCl más elevados entre todas las muestras estudiadas, siendo particularmente notable el 85% del horizonte sáprico, en función de un elevado contenido en minerales estables.

Los porcentajes de Mg resultan los más bajos de todas las turbas españolas estudiadas, mostrando una marcada tendencia a disminuir en función de la

(x) respecto al peso de turba.

(a) : "decentizas insolubles en HCl" ; (aa) : "respecto al pH de centrifug." ; (ab) : "pH respecto al peso de torta."

MUESTRA	% CENIZA	RESIDUO (g)	Fracción soluble:				Cationes del extracto					
			Hg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
H-1	22.2	73.17	(mm) (mm)	10.15 2253	0.09 20	16.24 3605	0.12 26	0.27 59	50.07 11115	0.60 133	2.57 570	18.94 4204
H-2	18.4	71.02		9.43 1735	0.08 14	25.97 4778	0.08 14	0.06 11	77.30 1422	0.87 160	3.71 682	8.66 1593
H-3	63.2	85.55		1.93 1250	0.06 37	43.24 27336	0.04 25	0.02 12	38.64 24428	0.50 316	2.30 1454	1.66 1049
L-1	30.7	10.66		67.30 20661	0.06 18	0.90 276	0.22 67	3.11 34	14.02 4364	4.49 1378	0.28 86	314.00 96398
L-2	33.3	6.75		21.43 7136	0.15 50	0.48 160	0.15 50	0.07 23	8.99 2994	0.72 240	0.45 149	479.70 153740
L-3	32.7	4.33		18.84 6173	0.06 19	0.42 137	0.30 96	0.04 13	5.93 1943	0.74 242	1.50 491	533.90 174969
-1	28.1	44.54		21.81 6128	0.10 28	25.10 7053	0.04 11	0.12 33	50.79 14272	68.72 19310	16.43 4617	65.73 18670
F-2	27.51	27.48		21.73 5889	0.23 62	37.80 10244	0.05 13	0.17 19	48.60 13171	42.30 11463	12.69 3439	67.49 18390
F-7	19.2	34.97		35.38 6231	0.19 56	21.92 4209	0.08 15	0.06 15	36.53 7014	73.06 14427	10.32 1941	106.01 20718
F-1	22.2	38.10		43.38 9630	0.12 26	29.36 6651	6.14 13853	0.06 13	45.26 10447	0.87 193	2.97 659	134.21 39794
F-2	16.7	24.36		36.38 6675	0.17 28	51.45 8552	0.94 157	0.06 10	31.24 5217	0.81 135	1.47 245	169.00 28223
F-3	11.3	8.38		49.83 5631	0.26 29	22.59 2552	0.43 48	0.03 3	12.38 1398	1.06 122	0.62 70	278.50 31470
N	1.5	28.43		129.90 1948	1.00 15	38.70 588	0.00 0	0.40 3	36.70 550	9.40 141	3.60 54	61.20 918

profundidad. El Mn, en cambio, predomina en el horizonte profundo, así como el Fe, que se incrementa ostensiblemente en profundidad. El Cu y el Zn predominan en superficie, siendo notable el elevado contenido en Cu del horizonte fábri-co.

La proporciones de Al, Na y K aumentan en el sentido del horizonte pro-fundo, que presenta la proporción de Al más elevada entre todas las muestras es-tudiadas.

La turbera de Daimiel, que contiene un porcentaje relativamente alto de cenizas, presenta la proporción más escasa de materiales insolubles (en HCl), de acuerdo con el elevado contenido en carbonatos.

La abundancia en Mg en el horizonte fábriico disminuye rápidamente en profundidad, una vez fuera de la influencia de la vegetación. El Mn predomina en el horizonte intermedio, en tanto que el Fe disminuye en profundidad, mos-trando en todos los casos los valores más bajos.

El mismo empobrecimiento en profundidad se observa en el Cu, Na, y Al, este último relativamente escaso respecto a las otras muestras estudiadas. El K y el Zn, por su parte, aumentan en función de la misma, así como el Ca, que se incrementa notablemente a lo largo del perfil, mostrando en todos los casos los valores más elevados, y alcanzando valores superiores al 17% en pe-so de la misma.

El contenido en cenizas de la turba de Torreblanca disminuye en fun-ción de la profundidad. El porcentaje de ceniza insoluble el HCl, por su par-te, resulta el más elevado entre todas las turbas negras estudiadas.

La proporción de Mg se mantiene relativamente constante. El Mn, en cambio, abunda en el horizonte intermedio, donde muestra el valor más elevado entre todas las muestras, así como el Fe, que, sin embargo, disminuye notable-mente en el tercer horizonte.

El contenido en Ca aumenta ligeramente en función de la profundi-dad, en tanto que el Cu y el Al disminuyen en el mismo sentido. Los valores de Na y K resultan de nuevo sumamente elevados, de acuerdo con la situación litoral de la turbera, disminuyendo el segundo en función de la profundi-

dad, y alcanzando el primero casi el 2% en peso de la turba en el horizonte superficial.

La turbera de Padul, de bajo contenido en cenizas, que disminuye a su vez en profundidad, paralelamente al de su fracción insoluble correspondiente, muestra, como en otros casos, una disminución en la proporción de Mg en función de la profundidad, en contraposición al Mn, que muestra valores relativamente homogéneos. El Fe se encuentra en elevada proporción, sobre todo en el horizonte intermedio.

En función de la profundidad, la turba se empobrece en Zn, Cu, Na, K, y Al, en tanto que el Ca presenta el valor más elevado en el horizonte profundo.

La turba fibrosa extranjera, por último, no solo presenta un pobre contenido en cenizas sino también una marcada escasez de nutrientes. Es de notar la abundancia en Mg de las cenizas, que alcanza el 13%, valor que queda mermado al referirlo al peso de turba, y que puede ser atribuido a la aportación de las partes verdes de los vegetales.

El Mn, Cu, Al, K, Zn y Ca se encuentran en proporciones despreciables, siendo el Na el único elemento cuya proporción se incluye francamente dentro de los límites de variabilidad de algunas turbas españolas.

PRUEBAS DE GERMINACION.

Antes de abordar el estudio de la materia orgánica de las turbas, se muestran en las figs 2 a 5, algunos ejemplos de plántulas de Pinus, Citrullus, Cucumis y Lens, cultivadas en las distintas turbas en condiciones de semillero al objeto de dar una idea sobre sus posibilidades en este sentido.

Las semillas, previamente germinadas, fueron sembradas sobre muestras medias de turba (obtenida de las distintas profundidades de la misma).

Pinus pinea (fig 2) es a menudo sembrado en turbas con objeto de realizar repoblaciones forestales. El crecimiento más rápido y vigoroso se observa en las turbas de Padul y Daimiel, que presentan pH elevado y no muestran carencia acusada de ningún nutriente fundamental. La turba de Torreblanca, con

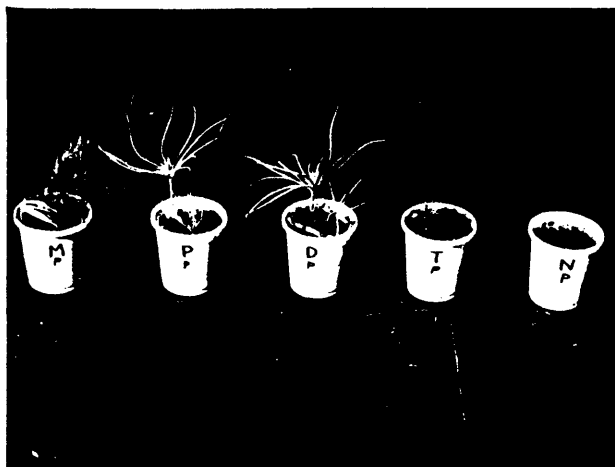


Fig 2.- Plántulas de Pinus pinea a los 40 días de la siembra.

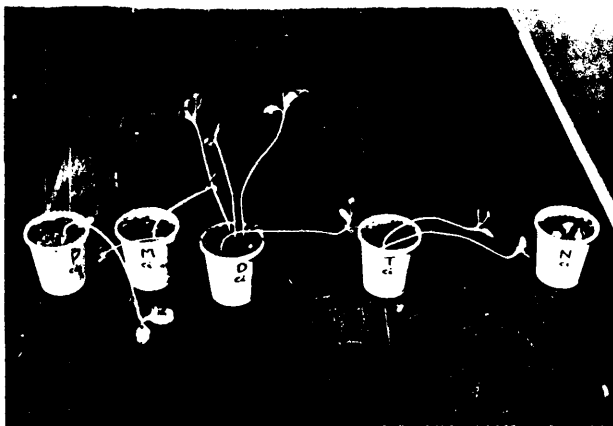


Fig 3.- Plántulas de Citrullus vulgaris a los 40 días de la siembra.



Fig 4.- Plántulas de Cucumis melo a los 40 días de la siembra.



Fig 5.- Plántulas de Lens culinaris a los 20 días de la siembra.

abundante proporción de Na, parece dificultar el crecimiento y germinación de los piñones, al igual que las relativamente pobres y ácidas turbas de Mazagón y Neuhaus, la última de las cuales no permitió la germinación de las semillas en las condiciones de la experiencia al pudrirse las plántulas por la excesiva humedad y la escasez de nutrientes.

El crecimiento de la sandía muestra el máximo desarrollo en la turba de Daimiel, observándose en las de Torreblanca y Padul efectos mucho menos notables, con crecimientos comparables pero menor germinación de las semillas. La turba de Mazagón se muestra igualmente desfavorable en este sentido, y la turba alemana, en la que tuvo lugar el rápido arraigamiento de las semillas, no permitió, por la escasez de nutrientes, el crecimiento de las plántulas, que continuaron raquíticas y con los cotiledones cerrados durante toda la duración de la experiencia.

Resultados comparables corresponden a las semillas de melón, cuyo crecimiento y germinación alcanzaron los valores óptimos, en este caso, en la turba de Torreblanca, siendo igualmente favorables en la de Daimiel, y mucho menos patentes en la de Padul.

Las turbas fibricas, como en el caso anterior, presentan los efectos menos notables, permitiendo la turba "Neuhaus" un favorable arraigamiento seguido de una detención prácticamente total del crecimiento determinada por la pobreza en nutrientes.

En el caso de la lenteja, por último, los efectos más favorables corresponden a la turba de Daimiel, y en menor escala, a la alemana, que permite la fácil germinación cuando la escasez de nitrógeno en el substrato no es factor limitante de la especie.

En la turba de Torreblanca, de elevado contenido salino, el arraigamiento de las plántulas no tuvo lugar, pudriéndose la totalidad de las semillas germinadas, como en el caso de Mazagón y Padul, en las que en algún caso se observa un crecimiento notable.

FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGANICA.

En la tabla VI aparecen los resultados correspondientes a la extrac-

[illegible]

Molécula	Catión orgánico	Material orgánico tipo	Hidro-soluble	Extracto hidroalcohólico total	Ácidos húmicos	Ácidos fúlvicos	F/H	Acidos humico-melánicos	Substancias bituminosas	Celulosas	Hemicelulosas	Residuo ligninas	Grado de humificación (%)	Calidad de humificación (µg)
H-1	45,71 (106)	1,76 (3,67)	0,46 (1,01)	22,56 (49,63)	19,22 (42,28)	3,34 (7,35)	0,17	7,80 (17,10)	2,99 (4,99)	2,56 (5,63)	0,68 (1,50)	15,17 (33,37)	22,87	0,016
H-2	47,37 (106)	2,87 (6,36)	0,75 (1,58)	29,47 (62,21)	24,08 (50,83)	5,39 (11,38)	0,22	7,55 (16,53)	3,08 (5,00)	1,92 (4,05)	1,27 (2,68)	8,73 (18,42)	37,60	0,013
H-3	20,69 (100)	0,10 (0,48)	0,34 (1,64)	14,62 (70,66)	10,56 (51,04)	4,06 (19,62)	0,38	9,25 (21,62)	0,94 (3,87)	1,18 (5,70)	0,37 (1,79)	3,28 (15,86)	20,69	0,010
D-1	46,67 (100)	0,44 (0,94)	0,24 (0,51)	15,66 (35,55)	10,53 (22,56)	5,13 (10,99)	0,49	12,42 (27,55)	2,70 (3,94)	3,67 (7,86)	2,13 (4,56)	21,84 (46,74)	54,91	0,035
D-2	35,06 (100)	0,08 (0,22)	0,13 (0,36)	13,57 (38,05)	9,03 (25,32)	4,54 (12,73)	0,50	8,37 (18,73)	0,80 (1,68)	1,44 (4,04)	0,36 (1,01)	19,51 (54,64)	53,22	0,059
D-3	31,85 (100)	0,12 (0,32)	1,29 (4,05)	18,76 (58,90)	14,38 (45,15)	4,38 (13,75)	0,30	1,36 (3,52)	1,61 (3,52)	0,96 (3,01)	1,12 (3,52)	8,18 (25,68)	34,84	0,024
I-1	36,69 (100)	0,20 (0,55)	3,03 (8,26)	20,02 (54,57)	15,20 (41,43)	4,82 (13,14)	0,32	< 0,1	1,95 (5,31)	0,63 (1,72)	1,80 (4,91)	9,06 (24,68)	39,45	0,025
I-2	35,09 (100)	0,90 (2,36)	1,51 (4,30)	21,22 (60,48)	16,00 (45,60)	5,22 (14,88)	0,33	< 0,1	1,58 (4,90)	1,98 (5,64)	1,40 (3,99)	6,50 (18,53)	68,80	0,028
I-3	44,25 (100)	1,02 (2,31)	1,61 (3,64)	28,34 (64,04)	19,41 (43,86)	8,93 (20,18)	0,46	< 0,1	1,75 (3,95)	2,07 (4,68)	2,81 (6,35)	6,65 (15,03)	85,10	0,012
P-1	43,60 (100)	0,84 (1,92)	0,65 (1,49)	34,10 (73,62)	21,02 (48,21)	11,08 (25,41)	0,53	9,78 (21,62)	0,06 (0,09)	0,96 (2,20)	0,45 (1,03)	8,58 (19,64)	79,27	0,021
P-2	47,20 (100)	1,38 (3,26)	0,23 (0,49)	26,73 (53,63)	17,19 (36,42)	9,54 (20,21)	0,55	13,49 (29,59)	0,35 (0,29)	0,94 (1,99)	0,66 (1,40)	16,97 (35,98)	49,17	0,020
P-3	47,90 (100)	0,54 (1,14)	0,42 (2,10)	24,46 (51,50)	14,14 (29,77)	10,32 (21,73)	0,73	21,77 (47,53)	0,36 (0,51)	1,20 (2,53)	0,81 (1,71)	19,17 (40,45)	58,64	0,035
N	58,36 (100)	14,82 (25,33)	3,00 (5,32)	19,41 (39,81)	12,25 (22,95)	6,96 (11,49)	0,57	15,66 (32,55)	7,55 (9,38)	9,90 (17,01)	4,28 (7,11)	16,61 (28,37)	31,00	0,016

ción de los compuestos húmicos y bituminosos de las turbas, determinación de hidratos de carbono y calidades de humificación correspondientes.

La turbera de Mazagón presenta un alto contenido en materia orgánica ligera en los dos primeros horizontes (A) como corresponde a su bajo grado de descomposición, mientras que el horizonte sáprico presenta una escasa proporción. El contenido en fracción hidrosoluble, al igual que los compuestos húmicos extraíbles (AH + AF) muestran un notable incremento en profundidad (en función del grado de descomposición). Particularmente notable es el incremento en la razón F/H en función de la profundidad, indicando un posible lavado de este tipo de compuestos, más solubles, que desemboca en una acumulación en el horizonte profundo, donde se encuentran en proporción superior al doble de la correspondiente al superficial.

Cuando los valores se expresan en función del peso de turba, es el horizonte intermedio (hémico) el que contiene mayor cantidad de compuestos húmicos extraíbles, y el profundo, de elevado contenido mineral, el más pobre en esta serie de sustancias, que representan menos del 15% en peso de la muestra.

La proporción de ácidos humatomelánicos representa desde algo más del 7% respecto al peso de ácidos húmicos en los dos primeros horizontes, hasta un 9,25% en el horizonte sáprico.

Las sustancias bituminosas presentan valores del mismo orden en los primeros horizontes, por cuanto estas sustancias han sido producidas por la vegetación y se biodegradan lentamente en la turba, presentando un valor más reducido en el horizonte profundo.

El contenido en polisacáridos, relativamente elevado en las turbas poco descompuestas, se distribuye en una proporción de celulosas comparable en los horizontes 1 y 3, y más reducida en el intermedio, y en un contenido en hemicelulosas más elevado en dicho horizonte. Esta proporción, relativamente alta

(*) : Mientras no se especifique lo contrario, los valores comentados se refieren a los porcentajes respecto al carbono total.

de hemicelulosas en las turbas, incluso en las de grado de descomposición elevado, se suele justificar admitiendo una síntesis de compuestos hemicelulósicos por parte de los microorganismos, paralela a la degradación de los polisacáridos de la turba (73).

Los porcentajes de lignina, por último, se relacionan directamente con el contenido en fibras de la turba.

Los parámetros correspondientes a la calidad de humificación, presentan valores relativamente bajos, sobre todo en el horizonte sáprico. Respecto al grado de humificación (Kozakiewicz), es el horizonte intermedio el que presenta el valor más elevado, que, junto con la baja proporción en celulosas y elevado contenido en compuestos húmicos extraíbles, (*) muestra, desde estos puntos de vista, un desarrollo más activo de la humificación y unos resultados más favorables, que pueden ser atribuidos, en gran parte, a la influencia de la hidromorfía alternante (que facilita la condensación de los compuestos húmicos), a diferencia con el horizonte profundo, permanentemente sumergido, y el superficial, con elevado contenido en residuos vegetales poco descompuestos.

La turbera de Dainiel presenta valores relativamente reducidos en materia ligera y en compuestos hidrosolubles, excepto en el horizonte sumergido.

El contenido en compuestos húmicos extraíbles, al igual que en la turbera de Mazagón, se incrementa marcadamente en el sentido de los horizontes más antiguos, si bien en este caso la razón F/H resulta similar en los horizontes 1 y 2, y más reducida en el 3. Dicho horizonte profundo resulta (en función del peso de turba) el más rico en compuestos húmicos extraíbles.

La fracción de ácidos humatomefánicos muestra una marcada disminución en función de la profundidad, siendo particularmente escasa la proporción correspondiente al horizonte sumergido. En cuanto a las sustancias bituminosas, es el horizonte superficial el que presenta el contenido más elevado.

La proporción de celulosas muestra, igualmente, una disminución en función de la profundidad, mostrando el horizonte fábrico el contenido superior entre todas las muestras españolas estudiadas, de acuerdo con el elevado contenido en tejidos vegetales incluidos en la turba. Los porcentajes de hemicelulosas

(*) respecto al peso de turba.

muestran el valor más reducido en el horizonte intermedio, para aumentar a continuación en el profundo. El contenido en lignina resulta más elevado en los horizontes superficiales.

Como en el caso de la turba de Mazagón, la calidad de humificación determinada por los dos procedimientos muestra tendencia a disminuir en profundidad.

En la turba de Torreblanca, el contenido en hidrosolubles disminuye igualmente en dicho sentido, al contrario que los compuestos húmicos extraíbles que, como en casos anteriores, predominan en los horizontes profundos, si bien los distintos horizontes no presentan diferencias muy marcadas, mostrando, en conjunto, gran homogeneidad en este sentido. Como en la turba de Mazagón, la razón F/H muestra tendencia a aumentar en profundidad, como pudiera corresponder a un arrastre de ácidos fúlvicos.

Curiosa particularidad de esta turba constituye la ausencia de ácidos hymatomelánicos en la fracción de ácidos húmicos. En la sospecha de que estos compuestos se encontrasen en proporciones mínimas, se repitió una extracción cuantitativa de gran cantidad de ácidos húmicos, que fueron posteriormente extraídos en un Soxhlet de medio litro con objeto de poder obtener, en todo caso, trazas de compuestos de este tipo en cantidad suficiente para ser determinadas gravimétricamente. A los 8 días de extracción repetida pudo ser obtenida una escasa proporción ($<0,1\%$) de compuestos de color pardo que por sus propiedades organolépticas y examen mediante espectroscopía infrarroja, parecía estar constituida por una especie de sustancias bituminosas (resinas), tal vez acompañadas de cierto tipo de ácidos hymatomelánicos.

En la suposición de que la fracción extraída presenta el carácter de un artefacto producido por la acción del etanol sobre las sustancias acompañantes de los ácidos húmicos, (alguna proporción de compuestos bituminosos que hayan sido saponificados por la sosa extractante y han podido ser reconocidos cuantitativamente, dada la gran cantidad de ácidos húmicos empleados con este fin) se optó por admitir que la turba de Torreblanca carece, desde el punto de vista práctico, de ácidos hymatomelánicos, toda vez que las extracciones realizadas en dichas con-

diciones no permiten garantizar la naturaleza de los compuestos extraídos y su proporción, en todo caso, no sería cuantitativamente significativa.

El contenido en compuestos bituminosos, por su parte, se distribuye en función inversa a la profundidad de la turba. Por último, los hidratos de carbono se presentan en proporciones elevadas, comparables a las de las turbas fibricas. En conjunto (celulosas + hemicelulosas), el contenido en polisacáridos aumenta en profundidad, por lo que se pudiera pensar que la salinidad y la hidromorfía permanente pudieran ser factores que dificultan su descomposición.

Los valores correspondientes al grado de humificación (Kozakiewicz) muestran un acusado incremento en función de la profundidad, si bien el coeficiente de estabilidad (Hargitai) muestra un valor más elevado en el horizonte intermedio.

De cualquier forma, esta turba, junto con la de Padul, es la que presenta el contenido más elevado en compuestos húmicos extraíbles.

La turbera sáprica de Padul, con el grado de descomposición más elevado entre todas las muestras estudiadas, presenta un contenido en materia ligera que se reduce en profundidad, si bien la razón AF/AH se incrementa en dicho sentido, como en la mayor parte de los casos descritos. Los ácidos humatomelánicos muestran, igualmente, valores muy elevados, directamente relacionados con la profundidad, así como los betunes, por el contrario, muy escasos.

El contenido en celulosas no muestra gran variabilidad a lo largo del perfil, en tanto que las hemicelulosas se incrementan en profundidad. El porcentaje de ligninas se distribuye a la inversa que el de los compuestos húmicos extraíbles, escaseando en superficie.

El grado de humificación, estimado mediante los dos procedimientos, no presenta resultados concordantes, ya que mientras la calidad de humificación aumenta en profundidad, el grado de humificación más elevado corresponde al horizonte superficial.

La turba "Neuhaus" presenta el contenido en materia orgánica ligera más elevado entre todas las muestras estudiadas. Tal es así que se optó por someter a la acción de los extractantes la totalidad de la turba, y no solo la frac-

ción pesada, como en los casos anteriores, dado que más de la cuarta parte del carbono de la turba forma parte de las partículas de densidad aparente inferior a 1. Si en la tabla VI la suma de las fracciones respecto al C total resulta superior a 100 es precisamente porque el 14,82 (25,31%) del C correspondiente a la materia orgánica ligera no se suma, al de las demás fracciones, sino que se distribuye entre las mismas. La escasa proporción de compuestos húmicos presenta, a su vez, una elevada razón F/H. El porcentaje de ácidos hymatomelánicos resulta relativamente alto, si bien las fracciones predominantes son las constituidas por los productos heredados de la vegetación: un contenido en betunes casi comparable al de ácidos fúlvicos y una elevada proporción de celulosas y hemicelulosas.

El valor de la constante de Kozakiewicz resulta muy reducida, tan solo superior a la correspondiente al horizonte sumergido de Mazagón, presentando el coeficiente de estabilidad de Hargitai, un valor del mismo orden al del horizonte fábriico de Mazagón.

CARACTERIZACION DE LA MATERIA ORGANICA DE LA TURBA.

FRACCIONAMIENTO CROMATOGRAFICO DE LOS BETUNES.

En la tabla VII aparecen los porcentajes en peso de las distintas fracciones separadas de los betunes a partir de muestras medias de turba.

El contenido en ceras (constituídas por las fracciones I,II,III,y IV), resulta más elevado en los betunes de Daimiel y Padul, siendo particularmente escasas en la turba alemana, en la que predominan las resinas.

El porcentaje correspondiente a la fracción de hidrocarburos (I) presenta los valores superiores en los betunes de Daimiel y Padul, siendo bajo en las turbas más fibrosas (Neuhaus y Mazagón) y en la de Torreblanca.

La fracción de ésteres de ácidos monocarboxílicos (II), mucho más escasa en los betunes de la turba alemana, presenta en los demás casos valores comprendidos entre el 24 y el 35%. La fracción III, por último, resulta más reducida en las turbas de Mazagón, Daimiel y Neuhaus.

Considerando la importancia relativa de las distintas fracciones de las turbas españolas estudiadas, la fracción más abundante resultó ser la

TABLA VII

FRACCIONAMIENTO CROMATOGRAFICO
DE LAS SUSTANCIAS BITUMINOSAS

Muestra	Betunes	Ceras	Resinas	Hidrocarburos (I)	Esteres (II)	Acidos, etc. (III)	Residuo (IV)
MAZAGON	3,25 (100)	1,89 (58,15)	1,36 (41,85)	0,44 (13,54)	1,13 (34,77)	0,19 (5,84)	0,13 (4,00) (*) (**)
DAIMIEL	0,83 (100)	0,58 (69,87)	0,25 (30,13)	0,20 (24,10)	0,26 (31,33)	0,07 (8,43)	0,05 (6,01)
TORREBLANCA	1,95 (100)	0,96 (49,23)	0,99 (50,77)	0,26 (13,33)	0,47 (24,10)	0,06 (3,08)	0,17 (8,72)
PADUL	1,5 (100)	1,03 (68,67)	0,47 (31,33)	0,36 (24,00)	0,44 (29,23)	0,09 (6,00)	0,14 (9,43)
NEUHAUS	7,52 (100)	2,50 (33,24)	5,02 (66,76)	0,93 (12,36)	0,71 (9,44)	0,24 (3,19)	0,62 (8,25)

(*) : respecto al peso de turba ; (**) respecto al peso de betún.

constituida por los ésteres, y en la extranjera, la constituida por hidrocarburos.

ANALISIS ELEMENTAL ORGANICO.

Los resultados correspondientes a la determinación de C,H,N, así como la relación H/C, O/C y C/N, se muestran en la tabla VII y en las figuras 6 y 7.

Respecto a los porcentajes de C y N (fig 6) puede verse como los valores más elevados de N corresponden a los ácidos húmicos y fúlvicos, en tanto que los ácidos hymatomelánicos, y sobre todo las sustancias bituminosas presentan bajos porcentajes, generalmente inferiores al 2%. Los porcentajes de C, en cambio, resultan muy elevados en estos últimos compuestos, superando en casi todos los casos el 70%. Los ácidos hymatomelánicos tienden a presentar valores superiores a los correspondientes a los ácidos húmicos, cuyos %C suelen estar comprendidos entre valores próximos al 55%.

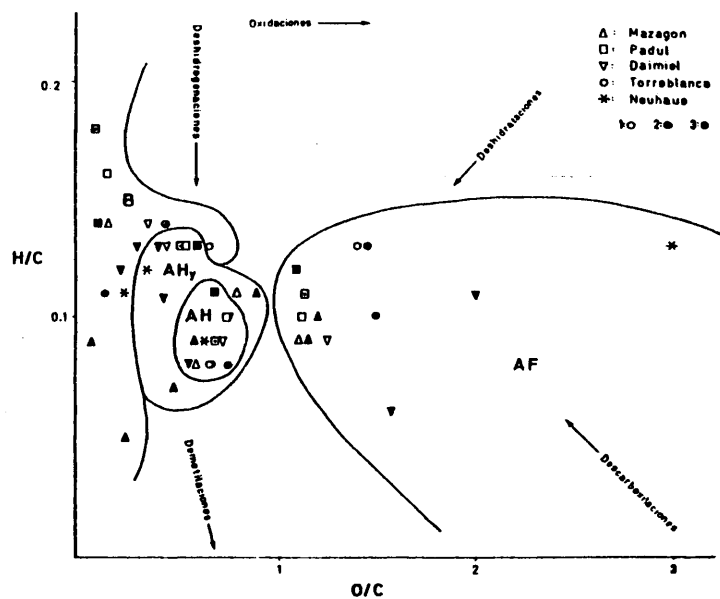
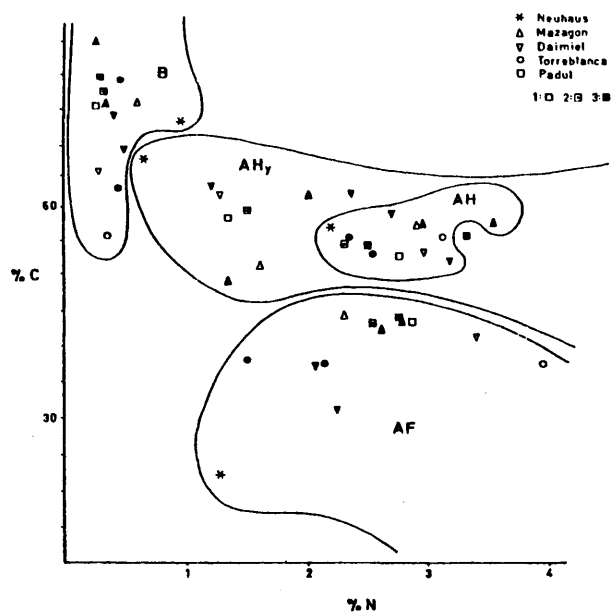
Los porcentajes de carbono más bajos se observan en los ácidos fúlvicos, siempre inferiores al 45%, siendo los extraídos de la turba alemana (23%) los más pobres en dicho elemento, así como en N. Entre los ácidos fúlvicos cabe destacar la acusada disminución en N que experimentan los extraídos de la turba de Torreblanca (y en menor escala la de Daimiel) en función de la profundidad, en contraposición a los de Mazagón, en la que dicho porcentaje se incrementa.

Respecto a los ácidos húmicos, vuelve a observarse en la turba de Mazagón un incremento en N en el sentido de los horizontes de mayor grado de descomposición y una disminución del mismo en la turba de Torreblanca. La turba "Neuhaus", de nuevo, presenta la proporción más baja de nitrógeno.

Entre los ácidos hymatomelánicos cabe destacar el notable incremento de N en función de la profundidad en la turba de Padul, cuyo tercer horizonte presenta el valor más elevado. La muestra correspondiente a la turba alemana vuelve a mostrar el %N más bajo, al contrario que las sustancias bituminosas, en las que dicho porcentaje es elevado. Cabe destacar dentro de este grupo de sustancias el marcado incremento en el porcentaje de carbono en función de la profundidad en la turba de Torreblanca, y en menor escala, en las de Padul y Mazagón, cuyo horizonte sáprico presenta el valor más elevado entre todos los estudiados.

La discusión de los valores de C,H y O se realizará según un diagra-

66



Figs 6 y 7.- Análisis elemental orgánico de las fracciones separadas de las turbas.

TABLA VIII

ANÁLISIS ELEMENTAL DE ANILINOS (■)

MUESTRA	% C	% H	% O	% N	H/C	O/C	C/N	MUESTRA	% C	% H	% O	% N	H/C	O/C	C/N
AN (■)	58,20	4,75	34,14	2,40	0,08	0,59	20,77	AN	55,80	4,53	36,55	3,12	0,08	0,46	17,98
AF (■)	44,48	3,82	49,39	2,31	0,09	1,11	14,15	AF	37,92	5,06	53,06	3,96	0,13	1,43	9,68
ANV (■)	51,57	5,98	40,36	1,59	0,11	0,74	32,43	B	55,75	7,09	36,81	0,35	0,13	0,66	150,14
B (■)	76,24	10,92	12,25	0,59	0,14	0,16	129,02	AN	53,13	4,31	40,01	2,55	0,08	0,15	11,84
AN	58,03	5,32	33,68	2,97	0,09	0,58	19,54	AF	37,92	5,00	54,94	2,14	0,13	1,45	17,27
AF	42,21	4,40	50,78	2,61	0,10	1,20	16,17	B	63,39	8,57	27,21	0,43	0,14	0,43	147,42
ANV	49,20	5,70	43,75	1,35	0,11	0,89	36,44	AN	55,76	4,57	37,32	2,35	0,08	0,67	23,73
B	76,98	3,64	19,05	0,33	0,05	0,25	233,27	AF	38,02	3,65	56,83	1,50	0,10	1,49	25,35
AN	58,01	4,76	33,50	3,53	0,09	0,58	16,43	B	79,76	8,70	11,11	0,43	0,11	0,14	185,49
AF	43,34	4,11	49,76	2,79	0,09	1,15	15,53	AN	55,93	5,28	39,01	2,78	0,10	0,74	19,04
ANV	62,01	4,96	30,13	2,00	0,07	0,48	31,00	AF	43,34	4,51	49,3	2,85	0,10	1,13	15,21
B	95,11	7,62	6,91	0,36	0,09	0,08	236,42	ANV	58,85	7,56	32,26	1,33	0,13	0,55	44,25
AN	53,77	5,08	38,18	2,97	0,09	0,71	18,10	B	75,80	12,10	11,84	0,26	0,16	0,16	201,54
AF	41,56	3,65	51,38	3,41	0,09	1,24	12,19	AN	54,77	5,03	37,89	2,31	0,09	0,69	23,71
ANV	62,37	7,97	28,37	1,25	0,13	0,45	48,15	AF	43,34	4,86	49,25	2,55	0,11	1,14	17,00
B	66,66	9,07	23,98	0,29	0,14	0,36	329,86	ANV	59,96	7,94	30,80	1,30	0,13	0,51	46,12
AN	52,17	5,27	39,36	3,20	0,10	0,75	16,30	B	77,98	14,24	7,46	0,32	0,18	0,13	243,69
AF	31,38	3,54	62,82	2,26	0,11	2,00	13,48	AN	54,36	5,84	37,30	2,50	0,11	0,64	21,74
ANV	63,74	6,98	26,90	2,38	0,11	0,42	26,78	AF	44,10	5,26	47,85	2,79	0,12	1,09	15,81
B	74,66	8,60	16,34	0,40	0,12	0,22	186,65	ANV	55,74	7,04	33,89	3,33	0,13	0,61	16,74
AN	59,46	4,74	33,10	2,70	0,08	0,56	22,02	B	79,44	10,37	9,30	0,29	0,14	0,12	273,93
AF	37,20	2,22	58,90	2,08	0,06	1,57	17,88	AN	57,04	4,98	35,88	2,20	0,09	0,63	25,33
ANV	63,82	8,54	26,43	1,21	0,13	0,41	57,74	AF	23,37	3,13	72,23	1,27	0,13	3,09	18,40
B	69,93	8,81	20,77	0,49	0,13	0,30	147,71	ANV	62,58	8,24	23,53	0,65	0,12	0,35	103,97
								B	73,21	8,24	17,40	0,95	0,11	0,24	77,36

(■): Ácidos húmicos; (■): Ácidos fulvicos; (■): Ácidos humatomecánicos;

(■): Betúnes; (■): Muestras libres de ceniza

ma de Van Krevelen , en el que se representan los valores correspondientes a las razones H/C y O/C de los compuestos estudiados. De esta forma, pueden ser reconocidas una serie de transformaciones químicas que tienen lugar en el sentido de las flechas indicadas en la fig 7, correspondiendo a las deshidrataciones (pérdidas simultáneas de H y O) los vectores paralelos y centrípetos a la diagonal principal ; a las oxidaciones y deshidrogenaciones las direcciones paralelas a los ejes O/C y H/C, respectivamente. A las demetilaciones, las disminuciones de la razón H/C con pequeño incremento de la O/C, y a las descarboxilaciones, por último, las disminuciones de la razón O/C en sentido diagonal y dirigido hacia el eje de abscisas.

Puede verse como al representar los compuestos estudiados en un diagrama de este tipo, los ácidos fúlvicos, húmicos, hymatomelánicos y los compuestos bituminosos se desplazan por este orden en el sentido del eje de las descarboxilaciones, de acuerdo con el carácter predominantemente ácido de los primeros y marcadamente apolar de los últimos. Igualmente se observa un desplazamiento de los betunes, ácidos hymatomelánicos y ácidos húmicos a través del eje de las demetilaciones, como corresponde al elevado contenido en material alifático de los primeros, más reducido en los ácidos húmicos. Los ácidos hymatomelánicos, como en la gráfica anterior, muestran, desde el punto de vista del análisis elemental, carácter intermedio entre los ácidos húmicos y los betunes, mostrando un alto contenido en material alifático.

Dentro de los ácidos fúlvicos cabe resaltar el elevado porcentaje de O en los correspondientes a la turba alemana, atribuible al elevado contenido en carboxilos.

En la turba de Torreblanca se observa un incremento en los valores de O en función de la profundidad. En la de Padul, en cambio, es notable el incremento en la razón H/C. En la turba de Daimiel, por último, es el horizonte superficial el que se encuentra más desplazado en el sentido del eje de las descarboxilaciones.

Los ácidos húmicos, al contrario que los ácidos fúlvicos, muestran casi todos los valores concentrados en una zona de la gráfica, indicando en este

sentido una mayor homogeneidad estructural, siendo notables las reducidas razones H/C de los correspondientes a Torreblanca.

Respecto a los ácidos humatomelánicos, puede hacerse notar el gran desplazamiento de las muestras de Padul en el sentido del eje de las descarboxilaciones, en tanto que los de la turba de Mazagón tienden a presentar mayor contenido en oxígeno, sobre todo en los horizontes superficiales.

Los compuestos bituminosos, por último, presentan siempre muy bajo contenido en O, si acaso con la excepción del horizonte superficial de Torreblanca, que muestra, a continuación, un notable descenso en función de la profundidad. El carácter más alifático corresponde a los betunes extraídos de la turbera de Padul, particularmente en el caso de los horizontes superficiales.

ELECTROFORESIS DE LOS COMPUESTOS HUMICOS.

El fraccionamiento electroforético de los compuestos húmicos extraíbles (figs 8-12) muestra la presencia de 2 ó 3 fracciones. De éstas, la fracción inmóvil, se encuentra constituida por los compuestos de mayor grado de polimerización y contenido mineral (en silicatos), al contrario que las fracciones intermedias o, sobre todo, las móviles, en las que predominan las sustancias de carácter más polar, atribuible a su mayor carga eléctrica y elevada proporción de grupos funcionales. De esta forma, la razón entre los porcentajes de compuestos constituyentes de las fracciones inmóvil y móvil (I/M), se suele considerar frecuentemente como parámetro relacionado con el grado de polimerización, por cuanto las otras tres variables suelen encontrarse, a su vez, en función del mismo.

En los electroforegramas de los compuestos húmicos extraíbles de la turbera de Mazagón se observa claramente cómo el grado de polimerización resulta mucho más elevado en los ácidos húmicos que en los ácidos humatomelánicos, los cuales presentan, a su vez, movilidad iónica mucho menor a la correspondiente a los ácidos fúlvicos.

Respecto a los ácidos húmicos extraídos de las muestras correspondientes a las distintas profundidades del perfil cabe destacar el progresivo incremento en la razón I/M, atribuible a un aumento en el grado de polimerización, si bien, y sobre todo en el horizonte profundo, el elevado contenido mineral debe influir

MAZAGON

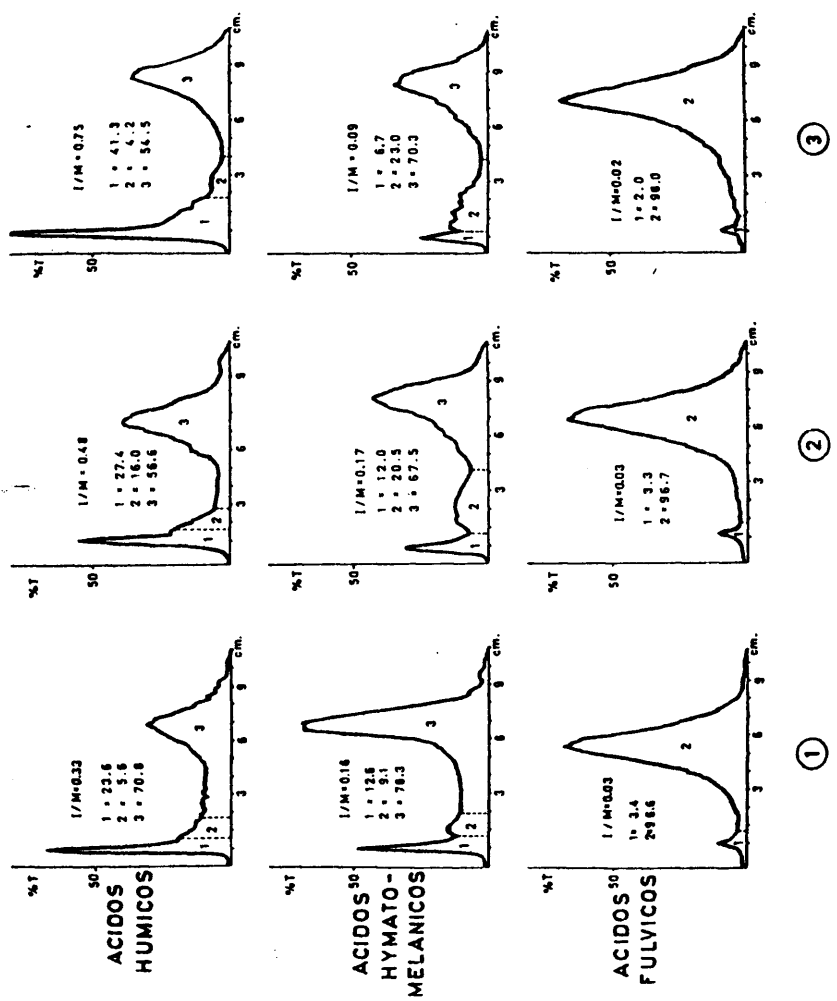


Fig 8.- Electroforegramas de los compuestos húmicos

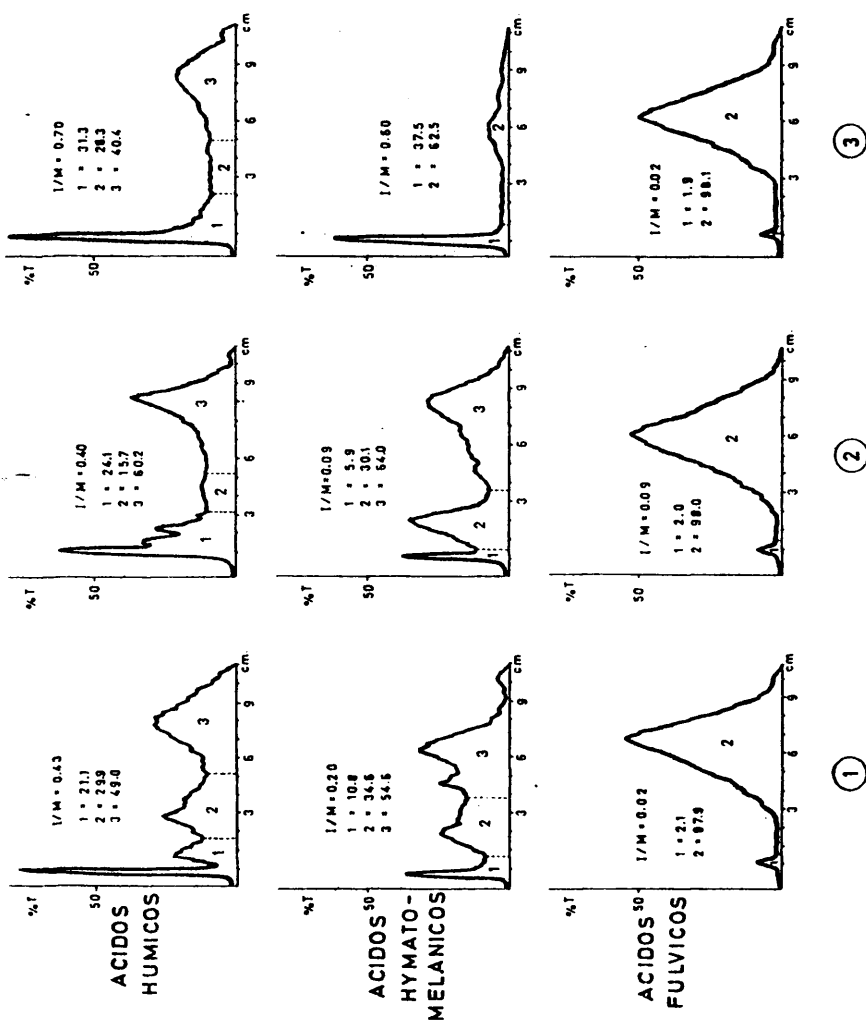


Fig 9.- Electroforegramas de los compuestos húmicos

TORREBLANCA

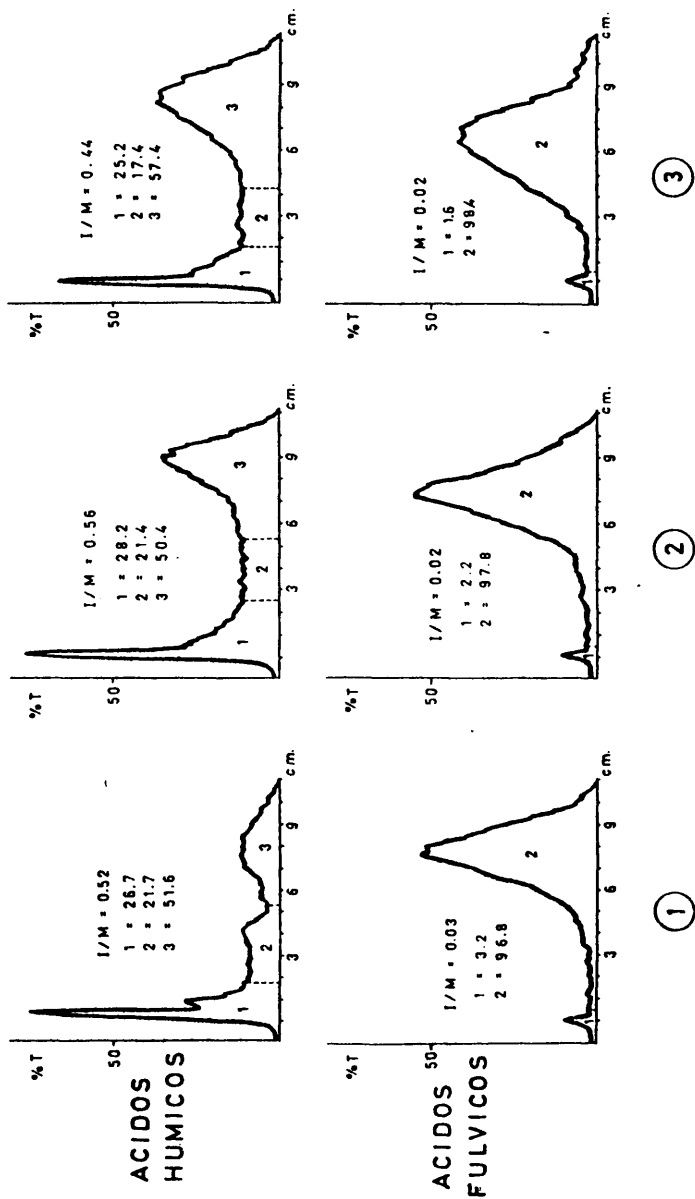


Fig 10.- Electroforegramas de los compuestos húmicos.

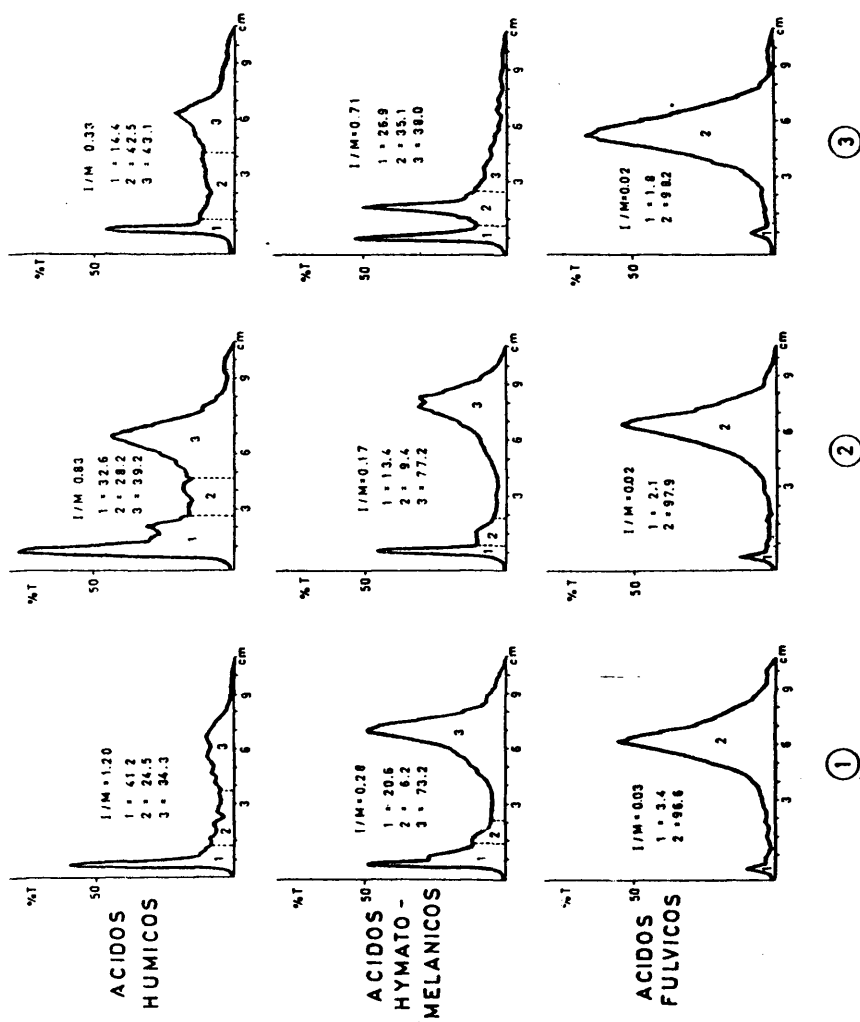
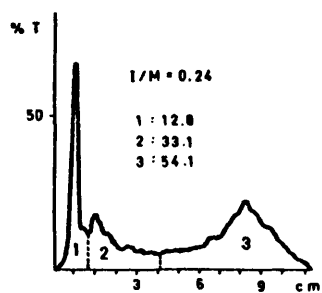
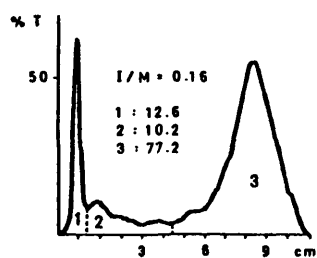


Fig 11.- Electroforegramas de los compuestos húmicos.

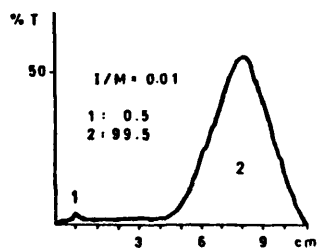
NEUHAUS



ACIDOS
HUMICOS



ACIDOS
HYMATOME-
LANICOS



ACIDOS
FULVICOS

Fig 12.- Electroforegramas de los compuestos
húmicos.

grandemente en este sentido.

En los ácidos hymatomelánicos se observa un incremento en la razón I/M en el segundo horizonte respecto al superficial, presentando, en cambio, el horizonte sumergido, el valor más reducido. Por lo que respecta a los ácidos fúlvicos, tanto es ésta como en las otras turbas, el porcentaje de la fracción inmóvil resulta sumamente reducida, si acaso inferior en el tercer horizonte, por lo que el fraccionamiento electroforético de este tipo de compuestos no aporta gran información, dado el comportamiento similar de las distintas muestras.

En la turbera de Daimiel, en cambio, puede reconocerse, en los dos primeros horizontes, un descenso en el grado de polimerización en función de la profundidad, volviendo a presentar el horizonte sumergido pesos moleculares superiores al superficial. Este fenómeno se reconoce tanto en los ácidos húmicos como en los hymatomelánicos. (fig 9)

En la turbera de Torreblanca (fig 10), en cambio, y en el caso de los ácidos húmicos, es el último horizonte el que presenta la razón I/M más reducida, si bien en el horizonte intermedio la movilidad electroforética es ligeramente superior a la correspondiente al superficial.

La turbera de Padul, por último, muestra un notable descenso en el grado de polimerización en función de la profundidad (fig 11), que puede ser atribuido, como en casos anteriores, a un proceso de arrastre que desplazaría selectivamente los compuestos húmicos de bajo peso molecular, que tenderían acumularse en las capas inferiores del perfil. En los ácidos hymatomelánicos, por su parte, el horizonte profundo presenta una razón I/M relativamente elevada.

La turba "Neuhaus" presenta ácidos húmicos de elevada movilidad electroforética, si bien la razón I/M de los ácidos hymatomelánicos no resulta excesivamente reducida.

FILTRACION A TRAVES DE GEL

La estimación de los tamaños moleculares aparentes mediante la filtración a través de Sephadex permite la determinación más detallada del grado de polimerización que mediante la electroforesis, siendo posible seleccionar, mediante la elección del tipo de gel, el intervalo de pesos moleculares apropiado para cada tipo de muestra.

MAZAGON

ACIDOS HUMICOS ACIDOS HYMATOMELANICOS ACIDOS FULVICOS

G - 25

G - 50

G - 50

G - 100

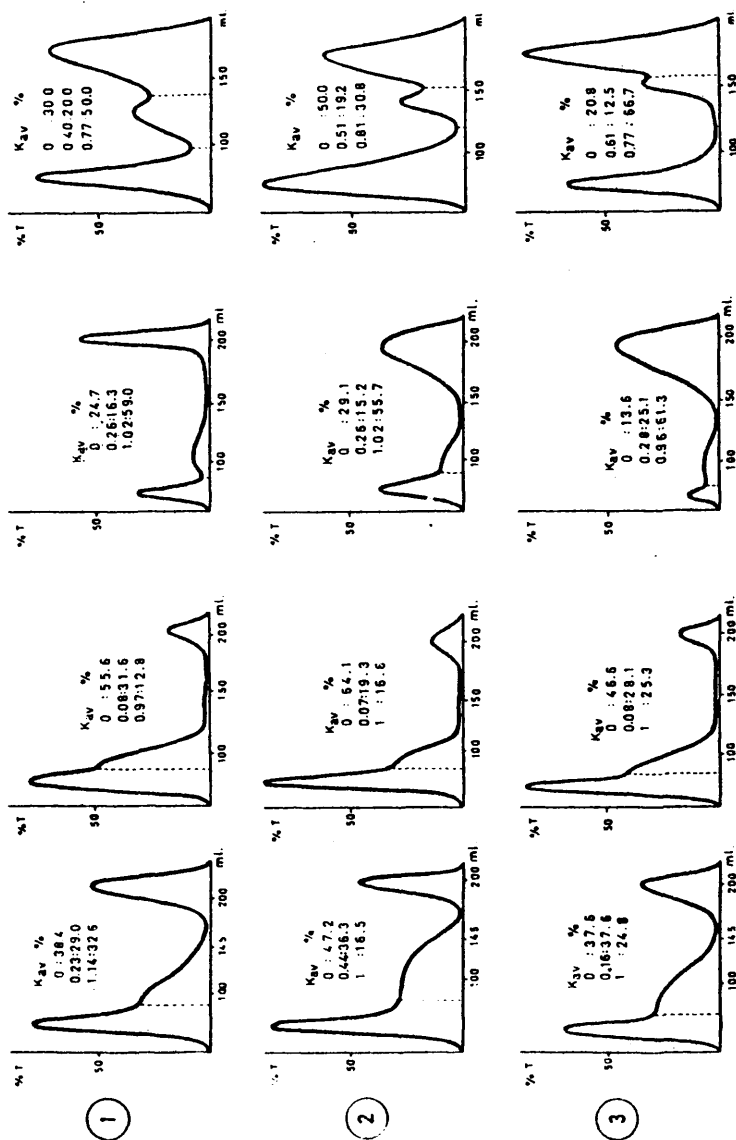


Fig 13.- Filtración a través de gel de los compuestos húmicos.

ACIDOS HUMICOS ACIDOS HYMATOMELANICOS ACIDOS FULVICOS

G - 100

G - 50

G - 50

G - 25

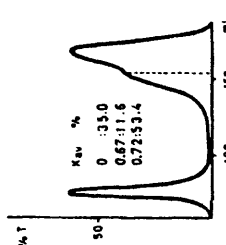
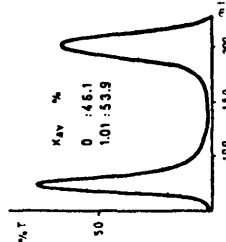
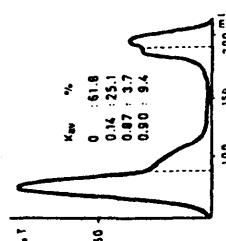
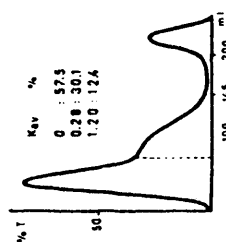
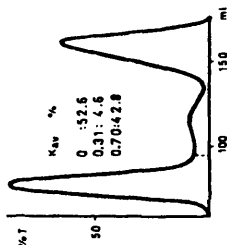
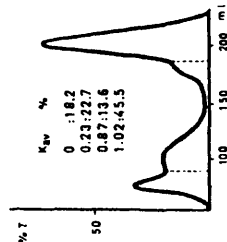
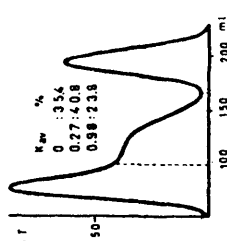
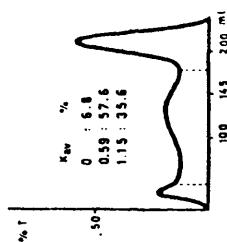
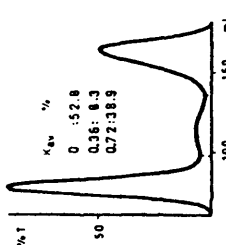
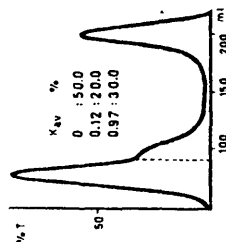
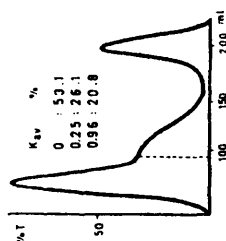
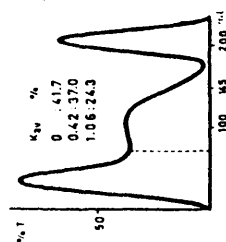


Fig 14.- Filtración a través de gel de los compuestos húmicos.

En el caso de los ácidos húmicos de la turba de Mazagón (fig 13), los porcentajes correspondientes a los ácidos húmicos que forman parte de la fracción excluida ($K_{av}=0$) se presentan en el orden $2 > 1 > 3$. Esta disposición se reconoce también en el caso de los ácidos hymatomelánicos y de los ácidos fúlvicos.

El bajo grado de polimerización de los compuestos extraídos del horizonte sáprico, de escaso contenido en materia orgánica puede ser atribuido a la influencia de la hidromorfía permanente, que determina condiciones de anaerobiosis que no favorecen la condensación de los compuestos húmicos. En el horizonte superior, en cambio, es el bajo grado de descomposición de la materia orgánica y el elevado contenido en residuos vegetales poco transformados el que parece influir más directamente sobre la formación de dichos compuestos. El horizonte hémico, por último, que presenta un moderado contenido en cenizas y fibras, y se encuentra sometido a condiciones de hidromorfía alternante, que facilita la condensación de los compuestos húmicos, es el que muestra los resultados más favorables, como parecía desprenderse de los resultados obtenidos anteriormente, en comparación con los horizontes fábrico y sáprico que presentan características extremas en uno u otro sentido.

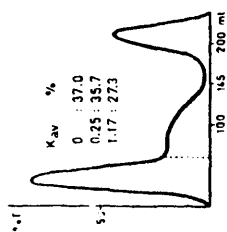
En la turbera de Daimiel (fig 14), los ácidos fúlvicos muestran una cierta disminución en su tamaño molecular en función de la profundidad, como pudiera corresponder a un lavado de los compuestos más solubles.

Los ácidos húmicos e hymatomelánicos, en cambio, muestran la disposición descrita a propósito de la electroforesis, presentando tamaños moleculares decrecientes en el orden $3 > 1 > 2$, de tal forma que son los ácidos húmicos extraídos del horizonte sumergido los que presentan el grado de polimerización más elevado. Dicho parámetro es bajísimo en los ácidos húmicos del horizonte intermedio, que muestran una fracción de pesos moleculares superiores a 10^5 del orden del 7%. En la sospecha de que este fenómeno fuese debido a alguna zonalidad, se realizó una extracción a partir de una muestra de dicho horizonte recogida de un lugar diferente de la turbera, obteniéndose resultados comparables.

La interpretación de estos resultados se presenta siempre muy conflictiva, habida cuenta de la gran cantidad de variables que influyen sobre la evolución

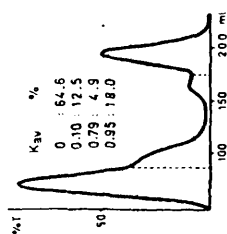
ACIDOS HUMICOS ACIDOS FULVICOS

G - 100



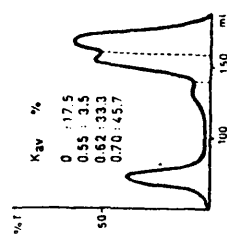
①

G - 50

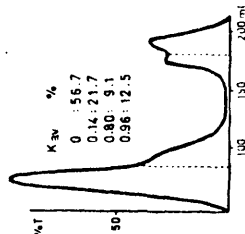


②

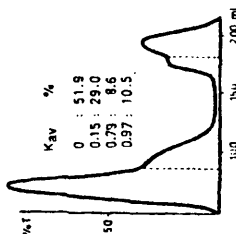
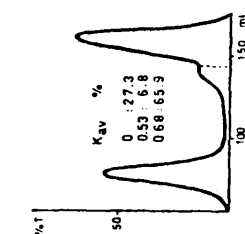
G - 25



81



②



③

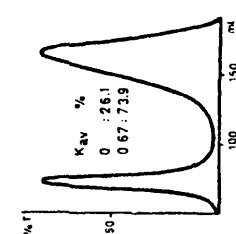


Fig 15.- Filtración a través de gel de los compuestos húmicos.

ACIDOS HUMICOS ACIDOS HYMATOMELANICOS ACIDOS FULVICOS

G - 25

G - 50

G - 50

G - 100

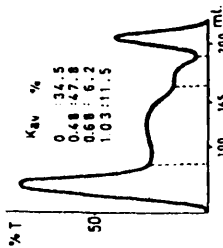
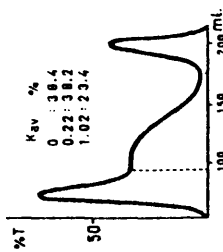
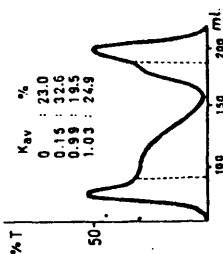
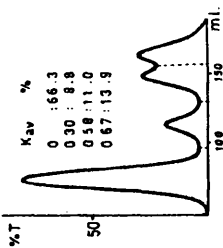
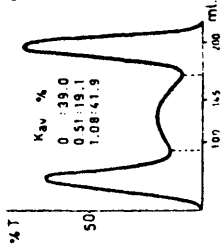
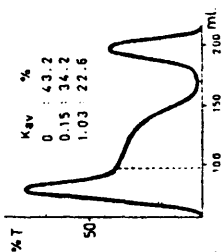
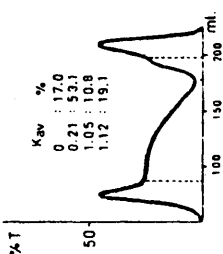
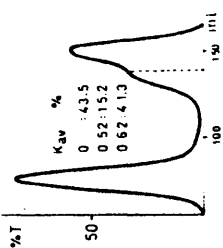
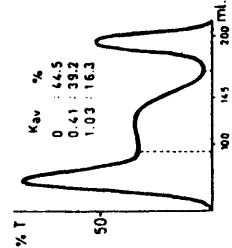
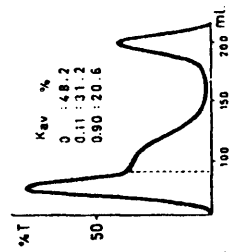
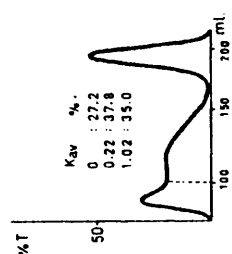
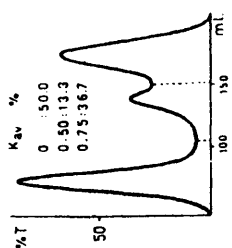


Fig 16.- Filtración a través de gel de los compuestos húmicos.

de los compuestos húmicos. En el caso de la turba de Daimiel, ya había sido indicado el valor de la razón F/H del horizonte sumergido, netamente inferior a la encontrada en los horizontes superiores. Desde este punto de vista, no parecía reconocerse un proceso de lavado, si bien el contenido en compuestos húmicos mostraba tendencia a incrementarse en profundidad. Nada impide, sin embargo, suponer un desplazamiento de compuestos húmicos de bajo peso molecular hasta el horizonte intermedio, en el que se detendría, en cierta medida, la humiluvación, por el elevado contenido en calcio de este estrato interpuesto, que podría determinar una efectiva insolubilización de los humatos poco polimerizados, impidiendo su arrastre a profundidades mayores.

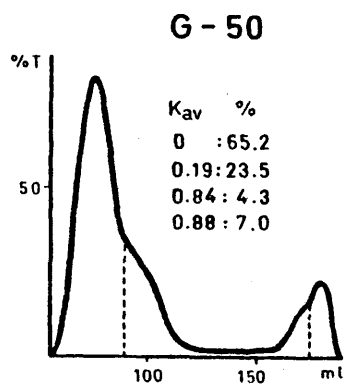
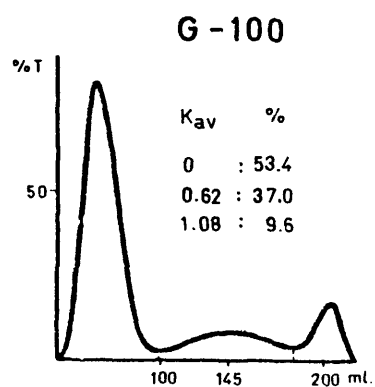
Tampoco debe ser descartada la acción antrópica en la turbera, cuya manifestación más indirecta sería, en todo caso, el proceso de drenaje artificial que ha permitido la desecación de un terreno de carácter pantanoso y que determinaría, por el incremento de la actividad biológica, una despolimerización de los ácidos húmicos (que se encontraban en condiciones anaerobias), que podrían ser posteriormente mineralizados o lavados al horizonte inferior durante el descenso del nivel freático. De cualquier forma, el material extraído del horizonte sumergido debería ser considerado, según este criterio, como el menos alterado y más representativo de la turba original.

En la turba de Torreblanca (fig 15), los ácidos fúlvicos tienden a estar más polimerizados en los dos horizontes inferiores que en el superficial. Los ácidos húmicos, en cambio, muestran tendencia a presentar los tamaños moleculares más reducidos en el horizonte profundo, indicando tal vez un arrastre de los humatos de bajo peso molecular producidos en las capas superficiales.

La turbera de Padul muestra un claro descenso en el grado de polimerización de los ácidos húmicos en función de la profundidad, atribuible, de nuevo, al posible arrastre de compuestos húmicos poco polimerizados. En los ácidos fúlvicos, en cambio, el horizonte profundo presenta el más elevado grado de polimerización, observándose la tendencia a la disminución de este parámetro en función de la profundidad tan solo en los dos primeros horizontes, a semejanza con los ácidos humatomelánicos (fig 16). Como en el caso de la turbera de Daimiel, se podría suponer que el proceso de arrastre se detendría al llegar al nivel freático.

NEUHAUS

ACIDOS HUMICOS



ACIDOS HYMATOMELANICOS ACIDOS FULVICOS

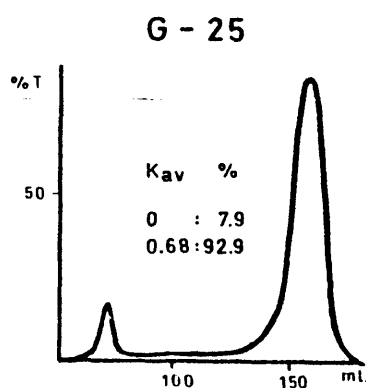
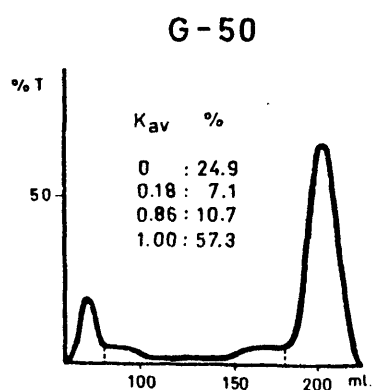


Fig 17.- Filtración a través de gel de los compuestos húmicos.

co, en el que ya no se verifican movimientos gravitacionales del agua de lluvia.

Por último, la turba alemana presenta, paradójicamente, unos ácidos húmicos de elevado grado de polimerización, en contraposición a los ácidos fúlvicos correspondientes, que con un 8% de moléculas excluidas por G-25 (fig 17), muestran el tamaño molecular más reducido entre todas las muestras estudiadas.

Considerando en conjunto el grado de polimerización de los compuestos húmicos extraídos de las turbas, se observan generalmente valores muy elevados, del orden de los encontrados en muchos suelos de elevada actividad biológica, y muy superiores a las de otros tipos de humus (mor), incluso si son biológicamente activos. Resulta, desde este punto de vista, muy llamativo el hecho de que los compuestos húmicos aquí estudiados presenten tamaños moleculares tan elevados, a pesar de que su evolución ha tenido lugar en algunos casos en condiciones de hidromorfía permanente, pobreza en bases y arcillas (*) y actividad biológica reducida. Parece difícil de explicar que los ácidos húmicos formados en estos medios de condiciones muy desfavorables puedan presentar un grado de polimerización relativamente tan alto, indicando que el resultado de los procesos de turberización han de ser considerados mediante criterios diferentes a los aplicados en los otros tipos de suelo que suelen ser objeto de estudio habitual de la Edafología.

Por otra parte, y en fechas relativamente recientes han sido modificados muchos puntos de vista relativos al desarrollo de la humificación, habiéndose demostrado en varias ocasiones el elevado grado de polimerización de los compuestos húmicos recién formados a partir de los residuos vegetales, cuya evolución tendría lugar en muchos casos mediante una fragmentación de la molécula más que por una polimerización progresiva, de tal forma que los ácidos húmicos de bajo peso molecular no poseerían exclusivamente la significación de compuestos poco evolucionados, sino que habrían experimentado la acción degradativa de los microorganismos edáficos. (57). Si, como en el caso de las turbas, tal como se indicaba al principio, el proceso de humificación se encuentra favorecido res-

(*) En relación con la gran cantidad de materia orgánica

pecto al de mineralización, es posible considerar que los compuestos húmicos han sido formados a partir de los productos procedentes de los residuos vegetales, pero han resistido la acción degradativa a lo largo del tiempo, no pudiendo experimentar los procesos de diversificación y despolimerización que tienen lugar en los suelos no turbosos, ni evolucionar hacia la forma de huminas de insolubilización, cuya existencia no se admite, por lo general, en las turbas, cuyo elevado contenido en materia orgánica presenta un carácter fósil, puesto que al menos en sus horizontes subsuperficiales, no intercambian activamente carbono con la atmósfera.

La observación comparativa de los porcentajes de las fracciones excluidas por G-100 entre los distintos tipos de turba no presenta diferencias exageradas, como cabría esperar de la heterogeneidad de su grado de descomposición.

El grado de polimerización más elevado corresponde a los ácidos húmicos extraídos del horizonte sumergido de la turba de Daimiel, seguido por los correspondientes a la turba alemana (cuyo elevado tamaño molecular concuerda con la hipótesis anterior) y al horizonte hémico de Mazagón.

Los tamaños moleculares más bajos se encuentran en el horizonte intermedio de Daimiel, y el profundo de Torreblanca.

Los ácidos hymatomelánicos, por otra parte, presentan los tamaños moleculares más elevados en la turbera de Daimiel, con excepción del horizonte intermedio.

Los ácidos fúlvicos de las turberas de Daimiel y Padul (y el horizonte hémico de Mazagón) resultan los más polimerizados, encontrándose los valores más bajos en la turba de Torreblanca, y sobre todo, en la muestra alemana.

ESPECTROSCOPIA VISIBLE DE LOS COMPUESTOS HUMICOS.

Mediante el estudio de las densidades ópticas de las soluciones de los compuestos húmicos es posible obtener información estructural relativa al grado de condensación o de aromaticidad de su molécula.

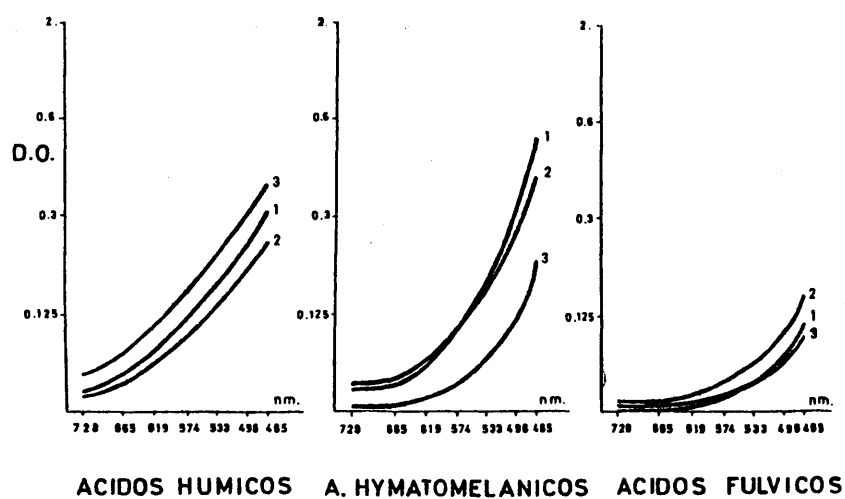
En las figs 18-22 y en la tabla IX aparecen las densidades ópticas

TABLA IX

ESPECTROSCOPIA VISIBLE DE LOS COMPUESTOS HUMICOS

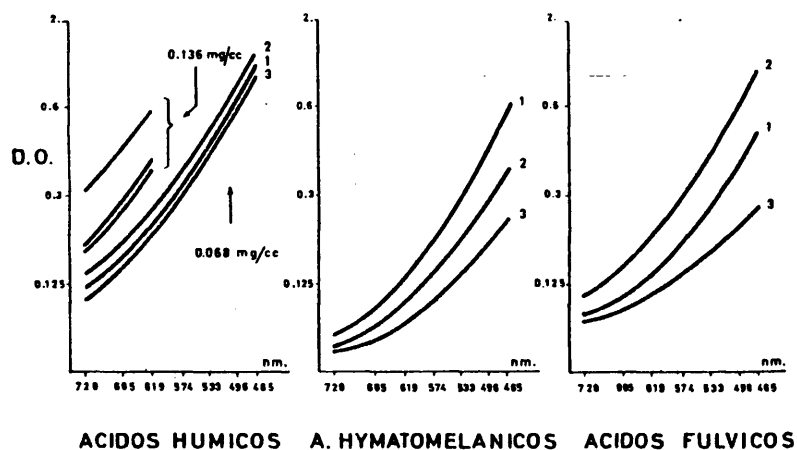
Muestra	Concentración (mg C / ml)	Densidades ópticas							E_4/E_6	YAC (a)
		728	665	619	574	533	496	465		
ACIDOS HUMICOS	M-1	0,136	0,100	0,170	0,250	0,370	0,530	0,740	5,59	20,7
	M-2	0,136	0,094	0,162	0,226	0,330	0,470	0,635	5,43	16,8
	M-3	0,136	0,190	0,280	0,385	0,530	0,710	0,940	4,25	26,9
	D-1	0,068	0,102	0,165	0,238	0,332	0,460	0,610	4,67	48,7
	D-2	0,068	0,135	0,210	0,290	0,400	0,513	0,690	4,75	55,6
	D-3	0,068	0,096	0,160	0,232	0,316	0,450	0,600	4,51	57,2
	T-1	0,063	0,082	0,133	0,182	0,251	0,340	0,445	4,29	61,5
	T-2	0,063	0,076	0,114	0,155	0,205	0,285	0,372	4,17	57,5
	T-3	0,068	0,135	0,134	0,262	0,352	0,463	0,601	3,92	50,6
	P-1	0,034	0,100	0,140	0,180	0,240	0,290	0,395	3,36	40,4
	P-2	0,034	0,085	0,130	0,170	0,250	0,330	0,450	3,86	44,4
	P-3	0,034	0,068	0,103	0,137	0,180	0,245	0,312	3,79	45,7
	N	0,136	0,011	0,175	0,255	0,360	0,510	0,720	5,49	52,9
ACIDOS HUMICOLARICOS	M-1	0,136	0,030	0,034	0,053	0,100	0,175	0,340	16,47	24,3
	M-2	0,136	0,030	0,041	0,055	0,110	0,160	0,325	11,59	23,1
	M-3	0,136	0,008	0,008	0,015	0,025	0,062	0,105	27,25	19,0
	D-1	0,136	0,079	0,110	0,145	0,200	0,275	0,375	4,64	36,6
	D-2	0,136	0,098	0,148	0,196	0,298	0,421	0,580	5,74	47,5
	D-3	0,136	0,076	0,098	0,115	0,141	0,180	0,220	3,97	34,7
	P-1	0,136	0,160	0,215	0,270	0,340	0,450	0,600	3,58	52,7
	P-2	0,136	0,180	0,240	0,310	0,422	0,548	0,703	3,92	53,7
	P-3	0,136	0,082	0,150	0,220	0,305	0,460	0,600	5,33	49,2
	N	0,136	0,026	0,036	0,048	0,070	0,100	0,146	13,83	15,7
ACIDOS FULVICOS	M-1	0,136	0,001	0,008	0,010	0,017	0,036	0,064	14,38	5,5
	M-2	0,136	0,010	0,013	0,018	0,036	0,060	0,100	11,92	6,3
	M-3	0,136	0,001	0,003	0,006	0,018	0,038	0,068	38,67	6,0
	D-1	0,136	0,046	0,079	0,125	0,197	0,295	0,425	7,05	35,1
	D-2	0,136	0,030	0,050	0,080	0,125	0,186	0,265	7,20	35,4
	D-3	0,136	0,020	0,035	0,051	0,080	0,125	0,178	7,90	17,3
	T-1	0,136	0,010	0,011	0,014	0,018	0,024	0,034	4,05	7,2
	T-2	0,136	0,016	0,024	0,034	0,041	0,063	0,098	5,75	11,4
	T-3	0,136	0,010	0,013	0,022	0,031	0,044	0,062	4,75	4,1
	P-1	0,136	0,004	0,008	0,020	0,023	0,054	0,110	22,50	3,7
	P-2	0,136	0,008	0,020	0,038	0,054	0,080	0,155	11,20	12,7
	P-3	0,136	0,032	0,041	0,050	0,064	0,111	0,155	5,37	16,6
	N	0,136	0,019	0,022	0,026	0,042	0,061	0,083	7,22	10,4

MAZAGON



ACIDOS HUMICOS A. HYMATOMELANICOS ACIDOS FULVICOS

DAIMIEL



ACIDOS HUMICOS A. HYMATOMELANICOS ACIDOS FULVICOS

correspondientes a las soluciones cuya concentración se indica previamente. Igualmente se citan, como parámetros relacionados de alguna forma con las mismas, la razón entre las absorbancias a 465 y 728 nm (E_4/E_6), que suele ser frecuentemente utilizado como un valor que permite expresar globalmente las características de la curva de absorción, porque presenta la propiedad de poseer un valor independiente de las concentraciones en un amplio intervalo de las mismas.

Igualmente se cita un parámetro (VAC) equivalente al "valor del área coloreada", correspondiente al valor de integración de la superficie comprendida entre la curva densitométrica (728-465) y el eje de abscisas, cuya superficie es referida al 100% de la superficie total, limitada por arriba por el máximo valor (2,000) de la densidad óptica.

Este parámetro constituye una modificación del "Farbflächenwerte" (Valor del área de color), propuesto por Nehring en 1955. (47)

Los ácidos húmicos de la turba de Mazagón (fig 18) presentan densidades ópticas relativamente bajas, más elevadas en el horizonte sáprico, en tanto que el horizonte hémico presenta un valor más reducido.

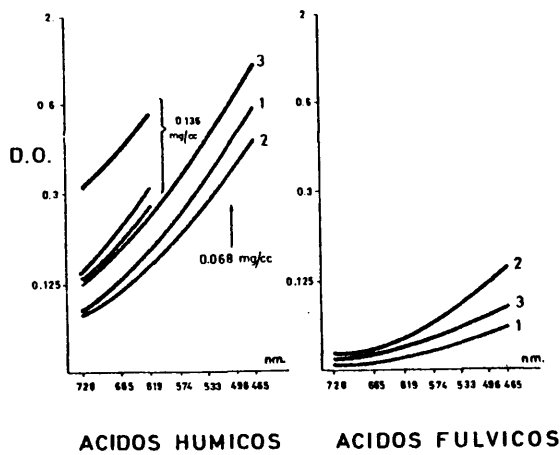
En los ácidos hmatomelánicos, en cambio, son los horizontes superficiales los que presentan los valores más altos, mientras que el horizonte sáprico contiene ácidos hmatomelánicos de carácter menos condensado.

Los ácidos fúlvicos presentan densidades ópticas relativamente reducidas (respecto a las otras turbas estudiadas), correspondiendo los valores más elevados al horizonte hémico.

La turbera de Daimiel se caracteriza por unos ácidos húmicos de carácter particularmente condensado, que tuvieron que ser diluidos al 50% respecto a la concentración original (0,136 mg C/ml) para que quedasen comprendidos en la escala de densidades ópticas. Si bien las curvas correspondientes presentan valores muy semejantes, el horizonte intermedio muestra los más elevados.

Respecto a los ácidos hmatomelánicos, el grado de aromaticidad o de condensación se relaciona inversamente con el grado de descomposición, disminuyendo a favor de la profundidad. Los valores del VAC, por su parte, resultan mayores a los de la turba de Mazagón.

TORREBLANCA



PAUL

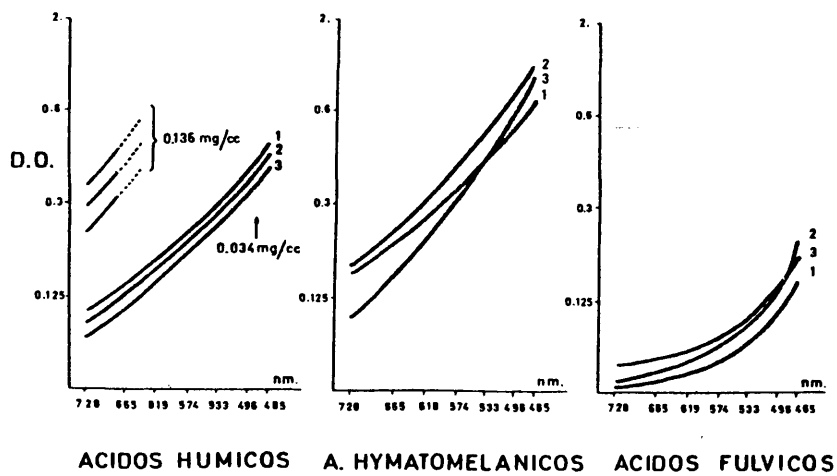


Fig 20 y 21.- Espectros visibles de los compuestos húmicos.

Los ácidos fúlvicos, por último, presentan las densidades ópticas más altas entre todos los estudiados, distribuyendo sus valores en función de los distintos horizontes de forma semejante a los ácidos húmicos, correspondiendo los valores más bajos al horizonte sumergido.

Los ácidos húmicos de la turba de Torreblanca (fig 20), por su parte, presentan densidades ópticas del mismo orden que las correspondientes a Dai-miel, siendo precisa la misma dilución del 50%. En este caso los valores más elevados corresponden al horizonte profundo. Los ácidos fúlvicos, por su parte, presentan mayor grado de aromaticidad o condensación en el horizonte intermedio.

Los ácidos húmicos de la turbera de Padul (fig 21), de carácter extraordinariamente condensado, fueron estudiados en concentraciones cuatro veces inferiores a los de la turbera de Mazagón, mostrando el incremento en los valores de densidad óptica en sentido inverso a la profundidad de la muestra correspondiente.

Los ácidos hymatomelánicos, igualmente, presentan los valores más elevados, superiores, incluso, a los correspondientes a algunos ácidos húmicos extraídos de las muestras anteriores siendo más altos en el horizonte intermedio y más bajos en el profundo (VAC = 49,2 %).

La densidad óptica de los ácidos fúlvicos, en cambio, no resulta tan elevada, siendo superior en el horizonte profundo, (VAC = 16,6%) e inferior en el superficial.

La turba alemana, por último, se caracteriza por unos ácidos húmicos de bajo grado de condensación (VAC = 59,4% a 0,136 mg C/ml) superando en este sentido tan solo a los ácidos húmicos de Mazagón.

Los ácidos hymatomelánicos, igualmente poco coloreados, presentan valores similares a los ácidos fúlvicos, cuyo grado de condensación, por su parte, no es excesivamente bajo (fig 22).

En general, la aplicación de la razón E_4/E_6 a las muestras estudiadas no ha resultado de gran utilidad a la hora de comparar los espectros correspondientes a las distintas muestras, ni tampoco se ha podido encontrar una clara relación entre este parámetro y el grado de polimerización, como ha sido descrito

NEUHAUS

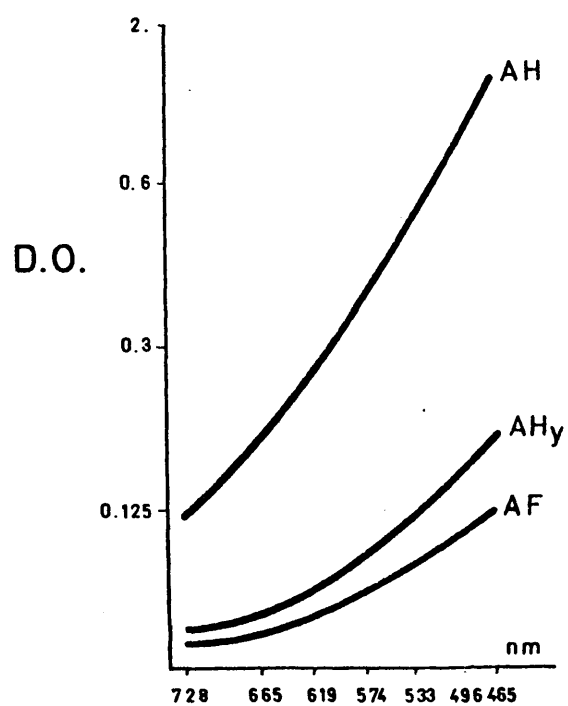


Fig 22.- Espectros visibles de los compuestos húmicos

en alguna ocasión en la bibliografía. La estimación del VAC, en cambio, permite obtener una idea global sobre la absorción de la muestra, independientemente de las longitudes de onda, pudiendo ser más o menos convencionalmente considerado como criterio de comparación de muestras cuyos espectros se entrecruzan.

CONTENIDO MINERAL DE LOS ACIDOS HUMICOS E HYMATOMELANICOS.

En la Introducción se indicó la importancia de los compuestos húmicos como sustancias capaces de complejarse reversible o irreversiblemente con los componentes minerales del suelo, mediante una serie de uniones más o menos resistentes. Esto se traduce en cierta cantidad de fracción inorgánica (cenizas) que acompañan siempre a los compuestos húmicos, constituyendo carácter diferencial entre sus diversos tipos y procedencias, como puede verse en la tabla X.

Los ácidos húmicos de la turba de Mazagón presentan elevado contenido en cenizas, que se distribuyen, al igual que la turba total, de forma directamente proporcional a la profundidad de la misma. El contenido en material soluble en HCl, en cambio, disminuye en dicho sentido, indicando que las cenizas de los horizontes profundos se encuentran constituidas por una mayor proporción de silicatos.

El porcentaje de Fe y Al, asociado igualmente a los ácidos húmicos en forma de óxidos, aumenta en el mismo sentido que los silicatos, al contrario que otros cationes estudiados. El Mg, Na y K, igualmente, predominan en los ácidos húmicos del horizonte sumergido, de elevado contenido en cenizas, a pesar de lo cual, el Ca muestra una clara disminución en función de la profundidad, presentando siempre valores elevados respecto a las otras muestras estudiadas, al contrario que los metales alcalinos, por el contrario, muy escasos. (*)

Las cenizas de los ácidos hymatomelánicos, en todos los casos, resultaron ser totalmente solubles en HCl. Estas cenizas, por otra parte, en vez de presentar el color rojizo o anaranjado de las correspondientes a los ácidos húmicos muestran tonalidades azules o verdosas.

El porcentaje de cenizas de los ácidos hymatomelánicos de la turbera de Mazagón presenta valores elevados. Igualmente notable es (en comparación con los ácidos húmicos), la escasa proporción de Fe y Al, siendo poco abundantes el Mg y

(*) Los valores comentados se refieren al ‰ en peso respecto a los ácidos húmicos e hymatomelánicos.

TABLA X

DETERMINACION DE CANTIDADES A PARTIR DE LAS CENZAS DE LOS ACIDOS HUMICOS E HYMATOMELANICOS

ACIDOS HUMICOS								ACIDOS HYMATOMELANICOS								
Muestra	% Ceniza	% Residuo	Fe ⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	% Ceniza	% Residuo	Fe ⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺
M-1	15.20 (e)	23.5 (ee)	1.70	4.11	1.44	0.47	0.29	14.41	30.30	0	0.10	0.07	0.11	35.57	0.59	0.44
			2.58	6.25	2.19	0.71	0.44	21.90 (mm)			0.30	0.21	0.33	107.78	1.73	1.33
M-2	17.11	41.6	2.70	10.60	1.46	0.40	0.40	9.80	30.60	0	1.39	1.85	1.23	25.61	0.56	1.85
			4.70	18.44	2.54	0.70	0.70	17.05			4.25	5.66	3.76	78.37	1.71	5.66
M-3	34.12	56.1	2.50	12.60	0.90	0.28	0.40	4.60	22.60	0	0.28	0.00	0.15	33.69	1.27	0.31
			8.53	42.97	3.07	0.95	1.36	15.69			0.63	0.00	0.34	76.14	2.87	0.70
D-1	6.79	44.7	2.76	7.05	1.94	2.35	2.35	4.70	6.87	0	0.71	0.00	0.00	15.71	3.57	0.00
			1.87	4.79	1.32	1.60	1.60	3.19			0.49	0.00	0.00	10.79	2.45	0.00
D-2	3.94	45.6	2.28	7.07	1.92	3.33	2.63	3.50	7.49	0	0.55	0.00	0.00	18.88	2.77	0.00
			0.90	2.79	0.76	1.31	1.04	1.38			0.41	0.00	0.00	14.14	2.07	0.00
D-3	6.60	10.4	0.93	2.08	2.39	1.66	1.04	14.58	11.66	0	0.90	0.00	0.00	21.81	0.00	0.00
			0.61	1.37	1.58	1.10	0.69	9.62			1.05	0.00	0.00	25.43	0.00	0.00
T-1	14.10	50.2	2.21	6.78	1.65	0.80	1.25	4.22								
			3.12	9.56	2.33	1.13	1.76	5.67								
T-2	11.89	43.5	2.15	7.33	1.69	2.06	2.06	4.12								
			2.56	8.72	2.01	2.45	2.45	4.90								
T-3	7.28	28.5	1.76	5.78	2.00	1.76	1.36	8.16								
			1.28	4.21	1.46	1.28	0.99	5.94								
P-1	6.19	50.0	1.19	7.99	2.70	6.66	1.45	2.33	3.42	0	0.00	3.45	0.69	26.30	3.45	0.00
			0.76	5.11	1.73	4.26	0.93	1.49			0.00	1.18	0.24	9.20	1.18	0.00
P-2	5.21	40.8	2.18	7.33	2.43	9.31	1.15	1.44	5.81	0	0.00	1.67	0.50	23.00	1.67	0.00
			1.35	4.55	1.51	5.78	0.71	0.89			0.00	0.97	0.29	13.76	0.97	0.00
P-3	2.83	7.5	1.00	6.25	2.25	14.75	1.25	3.75	3.28	0	0.00	9.09	0.45	26.36	4.55	0.00
			0.25	1.77	0.64	4.17	0.35	1.06			0.00	2.98	0.15	8.65	1.49	0.00
N	3.61	23.8	1.90	2.38	2.61	1.42	0.00	14.28	5.82	0	0.45	0.00	0.45	27.72	0.75	3.03
			0.69	0.86	0.94	0.51	0.00	5.16			0.26	0.00	0.26	16.13	0.44	1.76

Las muestras M-1, M-2, M-3, D-1, D-2, D-3, T-1, T-2, T-3, P-1, P-2, P-3, N son de cenizas de los ácidos húmicos y hmatomelánicos. Las muestras M-1, M-2, M-3, D-1, D-2, D-3, T-1, T-2, T-3, P-1, P-2, P-3, N son de cenizas de los ácidos húmicos y hmatomelánicos.

el Ca. Los metales alcalinos, en cambio, predominan grandemente en los ácidos hymatomelánicos, en contraposición a los ácidos húmicos totales, en los que el hierro, el aluminio y el calcio constituyen los cationes principales.

Los ácidos húmicos de la turbera de Daimiel presentan valores de cenizas mucho más reducidos, sobre todo en el horizonte intermedio. Los porcentajes de la fracción insoluble en HCl, por su parte, resultan muy reducidos en el horizonte sumergido, al contrario que la turbera de Mazagón, con la que difiere, igualmente, por el hecho de que el Fe y el Al tienden a disminuir en función de la profundidad, a la inversa que el Ca, como corresponde al carácter del material original de la turbera de Daimiel, de naturaleza kárstica. El Mg, por su parte, presenta el valor más bajo en el horizonte intermedio, en tanto que los metales alcalinos tienden a disminuir en función de la profundidad.

El contenido en cenizas de los ácidos hymatomelánicos de la turbera de Daimiel muestra una notable tendencia a aumentar en función de la profundidad, siendo notable la ausencia de Al, Mg y sobre todo, en Ca, indicando la escasa capacidad de estos compuestos de complejarse con los metales alcalinotérreos incluso en las turbas calizas.

Los metales alcalinos (Na) resultan siempre muy abundantes en comparación con los ácidos húmicos, en tanto que el Fe se encuentra, como en el caso anterior, en escasa proporción.

En la turbera de Torreblanca, el porcentaje de cenizas de los ácidos húmicos disminuye progresivamente en profundidad, así como la fracción soluble en HCl correspondiente, en ambos casos de acuerdo con el contenido en cenizas de la turba total.

Los valores de Fe, Al, y Mg, por su parte, muestran tendencia a disminuir en función de la profundidad, en tanto que los metales alcalinos, al contrario que el Ca, muestran el valor más elevado en el horizonte intermedio, presentando, sobre todo el Na, valores relativamente elevados, pero que se incluyen dentro de los límites de variabilidad de las otras turbas no litorales estudiadas.

Hubiera sido interesante haber podido estudiar la composición mineral de las cenizas de los ácidos hymatomelánicos correspondientes, cuya ausencia tal vez

podiera atribuirse al elevado contenido en Na del medio, que determinaría la solubilización de los posibles hymatomelanatos formados durante la humificación en la turbera marina.

La turba de Padul, por último, presenta ácidos húmicos con escaso contenido en cenizas, de nuevo decrecientes en función de la profundidad, al igual que el porcentaje de cenizas solubles.

El contenido en hierro y aluminio resulta siempre más reducidos en el horizonte profundo. El Mg y el K tienden a disminuir en el sentido del horizonte profundo, en tanto que el Na exhibe el valor más elevado entre todos los ácidos húmicos estudiados.

En cuanto a los ácidos hymatomelánicos, el porcentaje de cenizas resulta igualmente reducido, siendo notable la carencia de Fe y Ca y el elevado contenido en Al. El Mg, que disminuye en profundidad, muestra valores inferiores a los correspondientes a los ácidos húmicos, al contrario que el K, y sobre todo el Na, que presentan valores relativamente bajos respecto a los otros ácidos hymatomelánicos estudiados.

La turba extranjera muestra los ácidos húmicos con menor contenido en cenizas entre todas las muestras estudiadas, siendo particularmente notable la escasa proporción de silicatos. El Fe y el Al presentan valores relativamente bajos, destacando la ausencia de K y la proporción relativamente baja de Mg y Na.

Los ácidos hymatomelánicos correspondientes, por su parte, presentan reducida proporción de Fe y nula de Al, presentando el Ca valores relativamente altos (siempre inferiores a los correspondientes a los ácidos húmicos), y predominando, como en casos anteriores, el contenido en Na respecto a los ácidos húmicos correspondientes.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El empleo de la espectroscopía infrarroja al estudio de las turbas y sus fracciones orgánicas aisladas permite obtener una idea acerca de la estructu-

ra química de sus componentes así como una estimación semicuantitativa de la relación en que se encuentran.

Con objeto de abreviar la descripción de los 62 espectros obtenidos se indicará a continuación y de forma global la correspondencia entre las bandas de absorción observadas y la naturaleza del radical o enlace molecular que determina la vibración correspondiente (la mayor parte de las cuales son homólogas entre los distintos tipos de muestra estudiadas).

Es en las tablas XI y XI' (y en las figuras 23-27) donde se detallan las bandas observadas en cada una de las muestras, así como los valores en densidad óptica de los picos que han sido considerados más significativos (22) y a partir de las cuales se obtienen las 5 relaciones indicadas.

El conjunto de bandas más patentes en los espectros de los compuestos húmicos, suelen corresponder a las vibraciones de tensión de los enlaces O-H, que aparecen entre los $3800-3100\text{ cm}^{-1}$. En esta zona aparecen una serie de bandas atribuibles tanto a los componentes orgánicos como inorgánicos de la muestra, tales como las caolinitas, principales responsables de las bandas centradas sobre 3690 cm^{-1} , o las montmorillonitas, que pueden presentar otra a 3626 cm^{-1} . En general, las bandas entre $3670-3580$ se atribuyen a los grupos O-H libres, presentando siempre pequeña intensidad respecto a la gran banda a 3400 cm^{-1} , a la que pueden contribuir los componentes minerales de la muestra, pero es principalmente atribuida a las vibraciones de tensión O-H de los grupos carboxilos, hidroxilos, oxhidrilofenólicos, etc, de los compuestos húmicos. Sobre los 3226 cm^{-1} , por otra parte, se aprecia en ocasiones, una amplia banda correspondiente a los grupos O-H intermoleculares.

Las bandas correspondientes a los enlaces N-H (22), a 3200 cm^{-1} , no suelen ser, por lo general observadas, dado el reducido porcentaje de N de las muestras y el predominio de la banda a 3400 cm^{-1} .

Particularmente notable es el conjunto de cuatro bandas, dos de las cuales aparecen en la mayor parte de las muestras, correspondiente a las vibraciones simétricas y asimétricas del esqueleto alifático de los compuestos húmicos, que revisten gran importancia en las sustancias bituminosas, si bien la

más intensa de las bandas, a 2920 cm^{-1} , es la utilizada para la estimación del contenido alifático de las distintas muestras. En conjunto, pueden resolverse dos bandas a 2960 y 2920 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$ y CH_2 respectivamente) y otras a 2875 y 2850 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{ CH}_3$ y CH_2).

Por otra parte, una amplia banda entre 2680 y 2350 cm^{-1} (22) suele ser atribuida específicamente a los grupos OH de los ácidos carboxílicos. Esta banda presenta menor intensidad en los complejos organometálicos (muestras de turbas) que en los ácidos húmicos y fúlvicos purificados, indicando la intervención de los grupos correspondientes en la formación del complejo.

Bandas correspondientes a la calcita pueden ser reconocidas en las turbas calizas sobre los 2516 cm^{-1} ($2505 - 2516\text{ cm}^{-1}$ $\nu_1 + \nu_3\text{ CO}_3^{=}$), así como sobre 1801 cm^{-1} ($1792 - 1801\text{ cm}^{-1}$ $\nu_1 + \nu_4\text{ CO}_3^{=}$), correspondientes ambas a distintos tipos de vibraciones de tensión del $\text{CO}_3^{=}$.

Sobre los 1700 cm^{-1} aparecen bandas más o menos agudas producidas a partir de los enlaces de carbono con el oxígeno. Las bandas centradas sobre los $1740-1735\text{ cm}^{-1}$ (betunes) pueden ser atribuidas a las vibraciones de los grupos CO de los ésteres alifáticos saturados (ceras), en tanto que los compuestos húmicos presentan, en general, una banda a 1720 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones C=O de ácidos carboxílicos y cetonas alifáticas.

La zona de los 1600 cm^{-1} , resulta siempre difícil de interpretar, correspondiendo generalmente a una banda ancha producida por distintas vibraciones superpuestas. Si bien sobre 1640 cm^{-1} vibran los átomos correspondientes a los enlaces peptídicos, los grupos aromáticos y los dobles enlaces conjugados presentan bandas sobre los 1650 cm^{-1} , y gran variedad de minerales muestran bandas de deformación H-OH (1628 , yeso, 1637 , ilitas, bentonitas).

La banda atribuible a los grupos aromáticos, por tanto, fué la de 1500 cm^{-1} (22), utilizada para la obtención de las razones entre las densidades ópticas de las principales bandas del espectro.

A 1460 cm^{-1} , aparece, sobre todo en los betunes, y en los ácidos humatomelánicos, una vibración atribuible simultáneamente a la deformación en "tijera" de los grupos CH_2 y a la deformación asimétrica C-H de los grupos metilo,

estando su intensidad directamente relacionada con la de 2920 cm^{-1} .

Por otra parte, a 1434 cm^{-1} , se observa en las turbas calizas una banda muy amplia correspondiente a las vibraciones de tensión de la calcita ($\nu_3\text{CO}_3^{=}$). Por esta misma zona (1410 cm^{-1}), los compuestos bituminosos presentan bandas de deformación C-H en estructuras saturadas y alcoholes primarios ($1375\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$), que no revisten mucho interés ni presentan gran intensidad.

Es sobre los 1400 cm^{-1} donde aparece en muchas muestras la banda correspondiente al ión carboxilato, procedente de la banda a 1225 cm^{-1} , cuya intensidad disminuye por la salicificación, siendo característica de las sales de los ácidos carboxílicos.

Vibraciones correspondientes a grupos ácidos aparecen también sobre los $1270\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la tensión C-O de los ácidos libres y ésteres, que pueden ser debidas ($1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) (22) tanto a los ácidos carboxílicos como a los fenoles.

Por último, sobre 1200 cm^{-1} , aparecen bandas atribuibles a las vibraciones del esqueleto alifático en las sustancias bituminosas, que no suelen ser reconocidas por la presencia simultánea de las bandas de los ésteres (1250 cm^{-1}), correspondientes a las tensiones C-O y a los OH fenólicos las bandas a $1225\text{--}1216\text{ cm}^{-1}$ (ésteres, éteres y fenoles), así como por la deformación de OH en carboxilos, apareciendo, por regla general en forma de una banda única y amplia cuya intensidad suele estar relacionada con la correspondiente a la banda de 1720 cm^{-1} .

Las sustancias bituminosas presentan a 1100 cm^{-1} bandas atribuibles a los ésteres de ácidos aromáticos.

Ciertos minerales (yeso) producen bandas sobre los 1162 cm^{-1} ($\nu_3\text{SO}_4^{=}$). A partir de esta región del espectro, la mayor parte de las vibraciones son producidas por los minerales de la muestra, con especial referencia a la intensa banda sobre los $1030\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a las vibraciones del esqueleto silícico de los silicatos ($\nu\text{Si-O}$). A 1109 cm^{-1} aparecen bandas atribuibles a las caolinitas y sobre los 1000 cm^{-1} la citada banda corres -

pondiente al anión principal de los silicatos, producida por las vibraciones Si-O-Si, O-Si-O, ó Si-O, seguida por una serie de pequeños picos (1033, 1010, 1109-1116 cm^{-1} . .) atribuibles alas caolinitas.

En las substancias bituminosas, aparecen a 970 cm^{-1} las bandas de deformación CH fuera del plano, y a 910 cm^{-1} , vibraciones de deformación OH en caolinitas.

Sobre 876-840 cm^{-1} aparecen en ocasiones pequeñas bandas inespecíficas que pueden ser atribuidas a diversos minerales (yeso, montmorillonita...). Solo en el caso de las muestras con calcita, la banda de 876 cm^{-1} presenta una intensidad considerable.

En ocasiones, y en los compuestos bituminosos, aparece sobre los 800 cm^{-1} una banda de baja intensidad, que en algún caso especial adquiere mayores proporciones. Esta banda ha sido observada por algunos autores en extractos de suelos obtenidos mediante disolventes orgánicos, y atribuída a los enlaces Si-C, Si-O de algún posible tipo de compuestos organometálicos. Tampoco debe ser descartado el hecho de que en esta zona aparezcan las flexiones de los grupos CH fuera de plano en los hidrocarburos aromáticos, siendo habitual a 800 cm^{-1} la vibración del anillo disustituido en posición 1,4.

En las muestra con contenido mineral apreciable puede aparecer un doblete de forma característica correspondiente al cuarzo (800- 785 cm^{-1}), siendo de nuevo atribuible a las arcillas (caolinitas) ciertas pequeñas bandas sobre los 797 y 755 cm^{-1} .

A 718-720 cm^{-1} aparece, en los compuestos bituminosos, una banda aguda (en ocasiones un doblete mal resuelto) correspondiente a la vibración de deformación en "rocking" de las cadenas polimetilénicas de más de 4 átomos de carbono.

A 709-711 cm^{-1} aparecen bandas producidas por los carbonatos ($\text{V}_4 \text{CO}_3^-$), a las caolinitas (690-700 cm^{-1}) y al yeso (674-669, $\text{V}_4 \text{SO}_4^-$).

Lás últimas tres bandas más patentes del espectro forman un triplete y son características de la mayor parte de los silicatos. Entre 545-525 cm^{-1} aparecen vibraciones Si-O-Me (Al,Fe,Mg)^{VI}. El desplazamiento a 525 cm^{-1} corresponde a la vibración Si-O-Mg^{VI}, en tanto que a 545 cm^{-1} es producida por el Si-O-Al^{VI}.

A 475 cm^{-1} aparece el más intenso de los tres picos, correspondiente a las vibra-

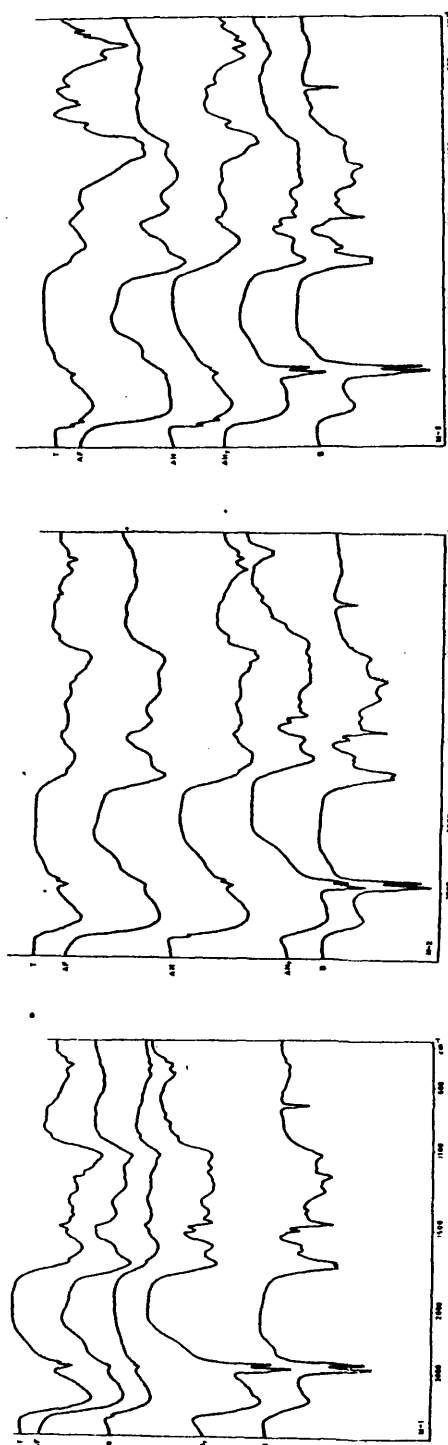


Fig 23.- Espectros infrarrojos de la turba de Mazagon y de sus fracciones orgánicas.

(T: turba ; AH: ácidos húmicos ; AF: ácidos fúlvicos ; AHy : ácidos hyma-
tomelánicos ; B: substancias bituminosas)

ciones Si-O del cuarzo y otros minerales, y , por último, a $440-425\text{ cm}^{-1}$ aparecen las vibraciones de $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-OH}$ de la mica y montmorillonita. En los suelos con gran contenido en caolinita, aparece un máximo a 435 cm^{-1} , cuya intensidad varía en función del grado de orientación de la muestra (27,34,35,63,67,68,68,38,70) .

Entre las distintas turbas estudiadas destaca el ya indicado alto contenido en cenizas de la turba de Mazagón, sobre todo en el horizonte sáprico cuyo espectro presenta las bandas correspondientes a los OH libres de las arcillas ($3690,3626\text{ cm}^{-1}$) y una pronunciada banda sobre los 1040 cm^{-1} con inflexiones atribuibles a las caolinitas, así como el pico a 910 cm^{-1} . La presencia de cuarzo se pone de manifiesto en el doblete a $800-785\text{ cm}^{-1}$, destacando igualmente el triplete a $530-540-420\text{ cm}^{-1}$, que alcanza en este caso las intensidades más elevadas entre todas las turbas estudiadas.

En cuanto a las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales orgánicos, cabe destacar la disminución en profundidad de la razón $2920/1510$, que indica un aumento del grado de aromaticidad en el sentido de los horizontes más antiguos.

En la turbera de Daimiel, de acuerdo con los otros análisis realizados el contenido en silicatos resulta muy reducido en relación a los carbonatos, responsables de las bandas de absorción más patentes del espectro (banda amplia a 1434 cm^{-1} y agudas a $876-878$ y 711 cm^{-1}). Entre las distintas bandas producidas por los grupos funcionales orgánicos solo destacan las correspondientes a los componentes alifáticos, cuya relación respecto a los grupos oxigenados tiende a aumentar en función de la profundidad.

En la turbera de Torreblanca, las bandas atribuibles a los minerales no resultan tan llamativas, siendo predominante, sobre todo en los horizontes más profundos la intensa vibración a 3400 cm^{-1} , correspondiente al elevado contenido en compuestos húmicos. Puede observarse, sin embargo, un pequeño doblete del cuarzo ($800-785\text{ cm}^{-1}$) y el triplete centrado entre $425-525\text{ cm}^{-1}$.

Como en la turba de Mazagón, el grado de aromaticidad tiende a aumentar en profundidad, observándose además un incremento en las funciones oxigenadas

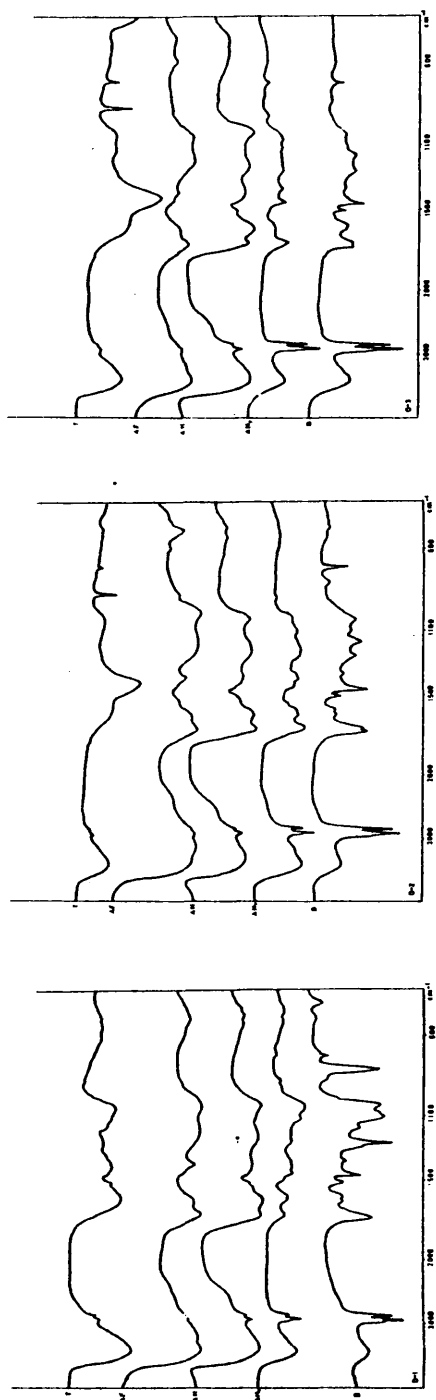


Fig 24.- Espectros infrarrojos de la turba de Daimiel y de sus fracciones orgánicas

(T: turba ; AF: ácidos fúlvicos ; AH: ácidos húmicos ; AHy: ácidos hímicos ; B: substancias bituminosas).

en el sentido de los horizontes superficiales.

En la turbera de Padul destaca el bajo contenido mineral en relación con la gran cantidad de materia orgánica. La banda a 1510 cm^{-1} (anillo aromático) resulta muy patente. El grado de aromaticidad, por tanto, y de acuerdo con la espectroscopía visible, resulta el más elevado entre todas las turbas estudiadas, mostrando, como en otros casos, alguna tendencia a incrementarse en el sentido de los horizontes más antiguos. El contenido en grupos CO, por otra parte, muestra una clara tendencia a disminuir en dicho sentido, predominando en los horizontes superficiales.

En la turba alemana se hacen patentes las bandas correspondientes a los enlaces C-H alifáticos y el escaso contenido en minerales (no aparecen bandas entre $525\text{--}425\text{ cm}^{-1}$).

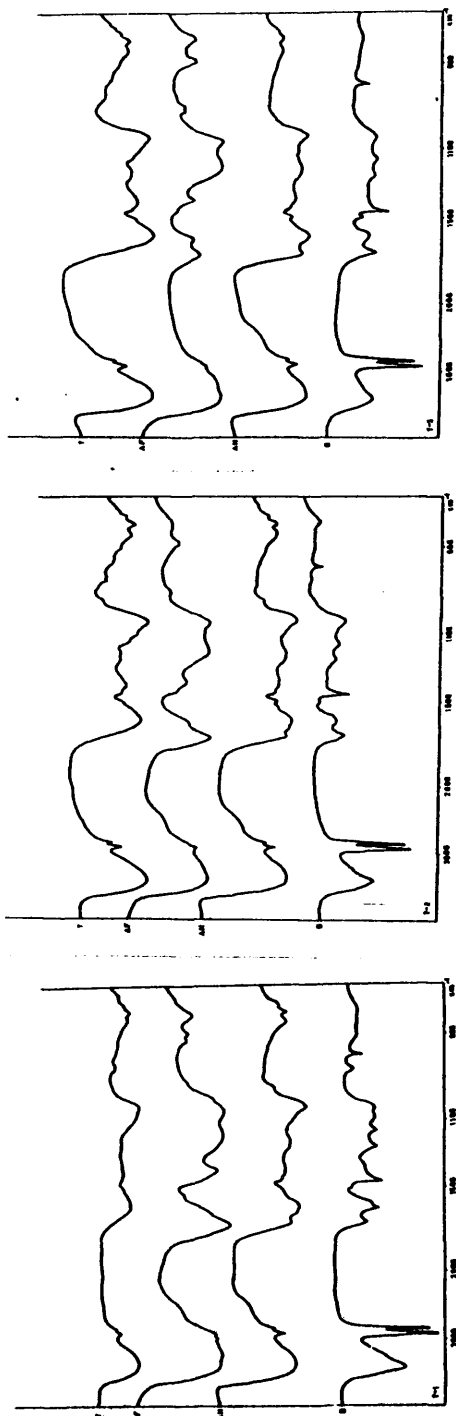
La banda sobre 1000 cm^{-1} puede ser atribuida, en este caso, más bien a los hidratos de carbono (celulosas)(43). El grado de aromaticidad, por su parte, resulta el más reducido entre todas las turbas estudiadas.

En los espectros de los ácidos fúlvicos de la turbera de Mazagón cabe destacar la elevada intensidad de la banda a 1720 cm^{-1} , correspondiente, en este caso, a las vibraciones de los grupos carboxilos, así como la amplia banda a 2650 cm^{-1} (OH de ácidos carboxílicos). En los horizontes profundos, sobre todo, se observa también una banda ancha a 3226 cm^{-1} , producida por los grupos OH intermoleculares.

La relación $2920/1510$ resulta superior en todas las muestras respecto a las correspondientes a los ácidos húmicos, como corresponde a su menor grado de aromaticidad. Es el contenido en grupos COOH el que presenta los valores más elevados, como corresponde al carácter fuertemente ácido de esta serie de compuestos, mostrando una razón $1720/1510$ con cierta tendencia a aumentar en función de la profundidad.

En la turbera de Daimiel, el grado de aromaticidad resulta muy elevado, mostrando tendencia a incrementarse en función de la profundidad. El contenido en grupos carboxilos, por su parte, resulta relativamente reducido.

En los ácidos fúlvicos de la turbera de Torreblanca, cuya banda a 1510



105

Fig 25.- Espectros infrarrojos de la turba de Torrebalnca y de sus fracciones orgánicas.

(T: turba ; AF ácidos fúlvicos ; AH: ácidos húmicos ; AHy: ácidos hímato-melánicos ; B: substancias bituminosas).

cm^{-1} no aparece bien definida, cabe destacar, si acaso, el incremento de la razón 3400/2920 en los horizontes más antiguos, así como un aumento en el contenido en grupos carboxilos en el sentido del superficial.

En la turbera de Padul, por último, el grado de aromaticidad resulta inferior en el horizonte superficial, y el contenido en grupos COOH, en el profundo.

La muestra "Neuhaus" muestra la razón 2920/1510 más elevada entre todas las muestras estudiadas, como corresponde a su carácter fuertemente alifático.

Respecto a los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos son de notar, por una parte, las bandas correspondientes a los minerales asociados a su molécula, que en algunos casos, como en la turba de Mazagón, pueden revestir cierta importancia.

Las bandas a 1720 cm^{-1} no resultan tan pronunciadas como en los ácidos fúlvicos, constituyendo, por lo general, un hombro del pico a 1600 cm^{-1} .

En los ácidos húmicos de la turba de Mazagón, las razones entre las densidades ópticas de las bandas estudiadas no se relacionan linealmente con la profundidad, siendo el horizonte superior el que presenta el menor contenido en grupos COOH, y el intermedio, el grado de aromaticidad más reducido.

En la turbera de Dainiel puede verse como el grado de aromaticidad presenta los valores paralelamente al grado de polimerización, de tal forma que el horizonte intermedio, con los ácidos húmicos de reducido tamaño molecular, presentan el mayor predominio de radicales alifáticos, así como el mayor contenido en grupos carboxilos.

En la turbera de Torreblanca, los valores de la razón 2920/1510 se incrementan en profundidad, siendo los horizontes superficiales los que presentan ácidos húmicos de carácter más aromático. En la de Padul, por último, el horizonte profundo vuelve a presentar el grado de aromaticidad más elevado.

En la turba "Neuhaus" la razón 2929/1510 presenta de nuevo el valor más elevado, indicando también en el caso de los ácidos húmicos, el carácter predominantemente alifático.

En cuanto a los ácidos hmatomelánicos, cabe destacar el notable contenido en material alifático, reconocible mediante las intensidades de las

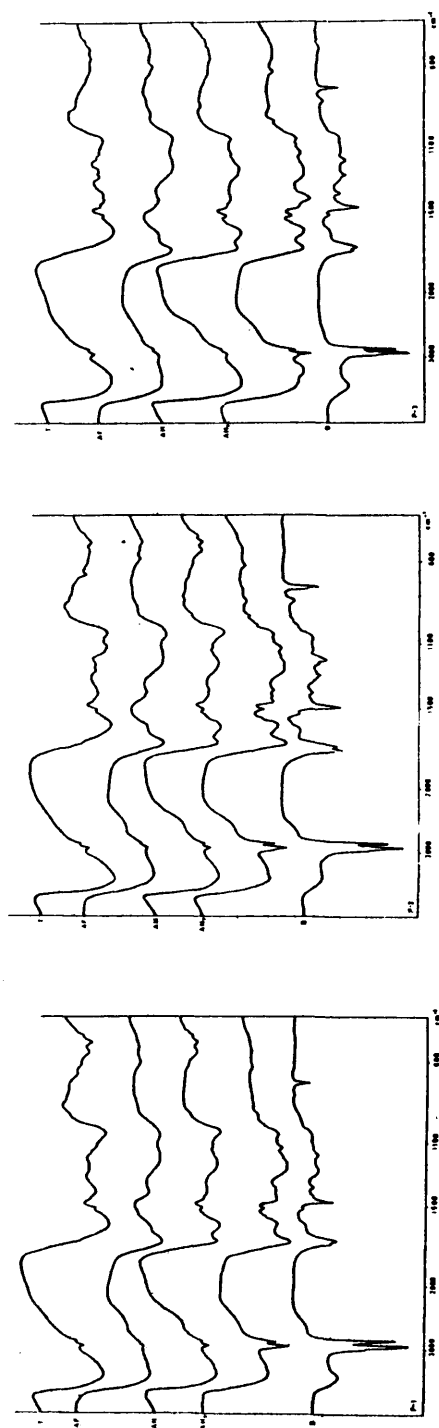


Fig 26.- Espectros infrarrojos de la turba de Padul y de sus fracciones orgánicas

(T: turba ; AF: ácidos fúlvicos ; AH: ácidos húmicos ; AHy: ácidos húmicos melánicos ; B: substancias bituminosas).

bandas a 2929 y 1460 cm^{-1} , así como la proporción relativamente alta de funciones ácidas y la pequeña influencia de la carga mineral, que no suele producir patentes bandas en las regiones correspondientes.

En la turba de Mazagón se observa cierto incremento en el grado de aromaticidad en función de la profundidad de la muestra, si bien en todos los casos la relación $2920/1510$ supera a la de los ácidos húmicos correspondientes. Las razones $1720/1510$ resultan también más elevadas que en el caso de los ácidos húmicos. En la turbera de Daimiel se observa mayor predominio de las vibraciones correspondientes a los grupos OH y CO en los dos horizontes superficiales. En la de Padul, por su parte, es notable el incremento en el grado de aromaticidad en el sentido de los horizontes más profundos, presentando la razón $1720/1510$ y $3400/1510$ los valores más elevados en los horizontes superficiales.

En la turba extranjera, por último, la razón $2920/1510$ vuelve a presentar el valor más elevado, superior al correspondiente al horizonte fábriico de Mazagón, siendo igualmente elevada la razón $1720/1510$.

Las sustancias bituminosas presentan espectros infrarrojos con mayor número de bandas, la mayor parte de las cuales son, a su vez, más agudas, de acuerdo con su menor complejidad estructural respecto a los compuestos húmicos.

En general, todos los espectros se caracterizan por el elevado contenido en materiales alifáticos, presentando las funciones oxigenadas valores relativamente altos, siendo atribuibles las vibraciones C=O en este caso, a la presencia de ésteres y ácidos grasos.

En la turbera de Mazagón el contenido en material aromático presenta el valor más reducido en el horizonte superficial. En la de Daimiel, en cambio es característica la disminución de las intensidades de las vibraciones C=O en función de la profundidad, así como la presencia de la banda a 800 cm^{-1} , mucho menos intensa en el horizonte intermedio.

En la turbera de Torreblanca, en cuyo horizonte superficial aparece también una pequeña banda a 800 cm^{-1} , el mayor contenido en material aromático se observa en el horizonte profundo, al contrario que en Padul, en donde dicho predominio corresponde al horizonte superficial.



ARCHIVO

109

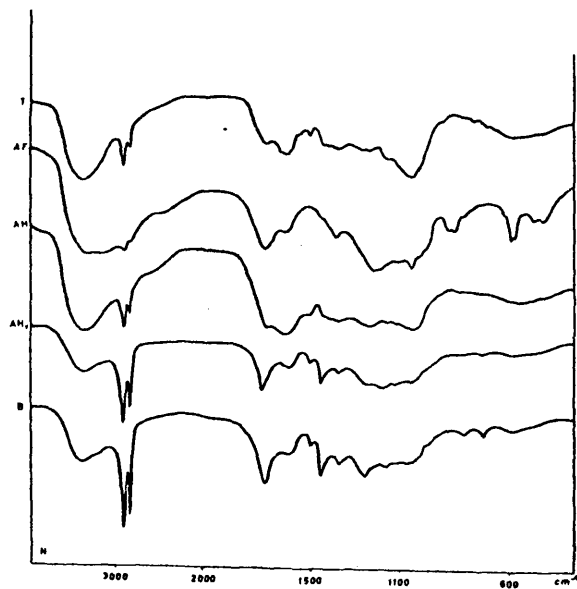


Fig. 27. Espectros infrarrojos de la turba "Neuhaus".

SCHEDULE OF 17 INTRACRANIAL, 15 LAR, 15 EARLY AND 15 LATE TRANSITION


	3400 (00)	2900 (70)	172 (00)	1510 (00)	1510 (00)	1510 (00)	1510 (00)	1510 (00)	1510 (00)	
TURBES	M-1	0,49	0,276	0,237	0,237	1,77	1,52	1,16	1,00	0,88
	M-2	0,194	0,131	0,125	0,114	1,70	1,48	1,14	1,09	0,99
	M-3	0,194	0,108	0,114	0,119	1,63	1,79	0,90	0,95	1,05
	T-1	0,284	0,119	0,167	0,167	1,70	2,38	0,71	0,71	0,71
	T-2	0,108	0,146	0,146	0,146	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34
	T-3	0,167	0,081	0,081	0,081	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36
	T-4	0,155	0,081	0,081	0,086	1,80	1,91	0,94	0,94	0,94
	T-5	0,377	1,208	1,208	1,222	1,69	1,81	0,93	0,93	0,93
	T-6	0,456	0,268	0,268	0,319	1,42	1,70	0,84	0,84	0,84
	T-7	0,509	0,319	0,292	0,387	1,31	1,59	0,82	0,75	0,91
ACTIVAS IMPULSOS	T-8	0,495	0,268	0,229	0,319	1,55	1,84	0,84	0,71	0,85
	T-9	0,398	0,252	0,187	0,337	1,18	1,57	0,74	0,55	0,74
	N	0,276	0,201	0,131	0,108	2,55	1,37	1,86	1,21	0,65
	M-1	0,196	0,155	0,137	0,148	1,44	1,46	0,78	0,93	0,88
	M-2	0,366	0,260	0,284	0,275	1,33	1,41	0,94	1,03	1,09
	M-3	0,252	0,174	0,193	0,200	1,26	1,44	0,87	0,97	1,11
	T-1	0,337	0,284	0,377	0,292	1,15	1,18	0,97	1,29	1,32
	T-2	0,276	0,252	0,357	0,222	1,24	1,09	1,13	1,60	1,41
	T-3	0,444	0,292	0,409	0,377	1,17	1,59	0,77	1,06	1,40
	T-4	0,479	0,319	0,387	0,347	1,17	1,25	0,91	1,11	1,21
ACTIVAS PULSOS	T-5	0,444	0,357	0,420	0,367	1,20	1,24	0,97	1,14	1,17
	T-6	0,367	0,292	0,337	0,284	1,29	1,25	1,02	1,18	1,15
	T-7	0,409	0,328	0,398	0,292	1,40	1,24	1,12	1,36	1,21
	T-8	0,375	0,310	0,377	0,268	1,39	1,20	1,15	1,40	1,21
	T-9	0,553	0,422	0,553	0,423	1,30	1,31	0,99	1,30	1,31
	N	0,398	0,367	0,367	0,301	1,32	1,08	1,21	1,21	1,02
	M-1	0,409	0,337	0,509	0,237	1,97	1,29	1,42	2,14	1,51
	M-2	0,526	0,398	0,609	0,268	2,00	1,35	1,48	2,24	1,51
	M-3	0,495	0,444	0,609	0,276	1,79	1,11	1,60	2,42	1,59
	T-1	0,420	0,219	0,444	0,268	1,56	1,31	1,19	1,65	1,39
ACTIVAS MELANIOS	T-2	0,420	0,456	0,435	0,328	1,28	0,92	1,39	1,50	1,08
	T-3	0,276	0,208	0,260	0,143	1,93	1,32	1,45	1,81	1,25
	T-4	0,409	0,398	0,536	0,398	1,02	1,02	1,02	1,02	1,35
	T-5	0,387	0,301	0,398	0,398	1,28	1,28	1,28	1,28	1,32
	T-6	0,377	0,276	0,237	0,237	1,59	1,59	1,59	1,59	0,85
	T-7	0,398	0,347	0,509	0,276	1,44	1,14	1,25	1,44	1,46
	T-8	0,357	0,310	0,469	0,215	1,46	1,15	1,44	2,18	1,51
	T-9	0,310	0,284	0,398	0,208	1,43	1,02	1,36	1,91	1,40
	N	0,398	0,398	0,398	0,201	1,98	1,00	1,98	1,98	1,00
	RETINES	M-1	0,215	0,298	0,208	0,125	1,72	0,54	1,18	1,66
M-2		0,276	0,456	0,292	0,180	1,53	0,60	2,53	1,60	0,64
M-3		0,244	0,456	0,337	0,229	1,00	0,53	1,99	1,64	0,82
T-1		0,155	0,167	0,108	0,108	0,92	0,92	0,92	0,92	0,64
T-2		0,201	0,284	0,237	0,237	0,70	0,70	0,70	0,70	0,80
T-3		0,143	0,327	0,167	0,167	0,42	0,42	0,42	0,42	0,47
T-4		0,310	0,495	0,456	0,268	1,15	0,62	1,84	1,79	0,97
T-5		0,377	0,553	0,553	0,347	1,08	0,68	1,59	1,59	1,00
T-6		0,298	0,469	0,469	0,367	1,08	0,84	1,27	1,27	1,00
N		0,131	0,347	0,143	0,091	1,61	0,37	4,08	1,83	0,42
RETINES	M-1	0,187	0,745	0,257	0,137	1,36	0,25	5,43	1,60	0,47
	M-2	0,167	0,745	0,257	0,114	1,46	0,22	6,53	2,13	0,47
	M-3	0,097	0,509	0,134	0,081	1,19	0,19	6,28	2,29	0,28
	T-1	0,268	0,538	0,234	0,137	1,05	0,49	3,02	2,07	1,52
	T-2	0,108	0,495	0,237	0,108	1,00	0,21	4,58	2,19	0,47
	T-3	0,167	0,538	0,174	0,143	1,16	0,31	3,76	1,61	0,32
	T-4	0,319	0,638	0,119	0,066	4,83	0,59	9,66	1,80	0,18
	T-5	0,292	0,553	0,177	0,141	7,12	0,52	15,48	3,34	0,24
	T-6	0,174	0,523	0,161	0,137	1,27	0,33	3,81	1,17	0,30
	T-7	0,167	0,745	0,347	0,155	1,08	0,22	4,81	2,24	0,47

TABLA XI (Continuación)

///

Otras vibraciones de interés.

TURBAS	M-1	2850	1400	1460	1160	1040	530	470	cm^{-1}											
	M-2	3000	2850	2650	1460	1400	1250	1160	1110	1040	1030	1010	910	530	470	420	cm^{-1}			
	M-3	3000	2850	2650	2650	1460	1400	1110	1040	1030	1010	910	870-805	690	530-470-420					
	D-1	2850	1400	1434	1230	1040	876	cm^{-1}												
	T-2	2850	1400	1430	1434	1230	1040	876	711	cm^{-1}										
	T-3	2850	2816	1831	1630	1434	1230	1040	876	711	cm^{-1}									
	T-1	2850	1400	1430	1040	800	780	530	470	420	cm^{-1}									
	T-2	2850	1400	1430	1270	1220	1040	800	780	530	470	420	cm^{-1}							
	T-3	2850	1400	1430	1270	1220	1040	800	780	530	470	420	cm^{-1}							
	F-1	2850	1400	1270	1220	1160	1120	1040	670	530	470	420	cm^{-1}							
F-2	2850	1400	1270	1220	1160	1120	1040	670	530	470	420	cm^{-1}								
F-3	2850	1400	1270	1220	1160	1120	1040	530	470	420	cm^{-1}									
N	2850	1400	1270	1220	1160	1040	910	cm^{-1}												
AUTOS HIBRIDOS	M-1	3700	2850	2650	1460	1400	1270	1220	1104	1040	1010	910	700	530	470	420	cm^{-1}			
	M-2	3700	2850	2650	1460	1400	1270	1220	1104	1040	1010	910	700	530	470	420				
	M-3	3700	3000	2850	2650	1460	1400	1270	1220	1109	1040	1010	910	797-755	700	530-470-420				
	D-1	2850	2650	1460	1400	1250	1040	530	470	420	cm^{-1}									
	D-2	2850	2650	1460	1400	1250	1040	530	470	420	cm^{-1}									
	T-3	2850	2650	1460	1400	1250	1040	cm^{-1}												
	T-1	2850	2650	1460	1400	1250	910	530-470-420	cm^{-1}											
	T-2	2850	2650	1460	1400	1250	910	530-470-420	cm^{-1}											
	T-3	2850	2650	1460	1400	1250	1120	910	530-470-420	cm^{-1}										
	F-1	2850	2650	1460	1400	1270	1220	1120	1040	910	840	530-470-420	cm^{-1}							
F-2	2850	2650	1460	1400	1270	1220	1120	1040	910	840	530-470-420	cm^{-1}								
F-3	2850	2650	1460	1400	1270	1220	1120	1040	910	840	cm^{-1}									
N	2850	2650	1460	1250	1040	910	cm^{-1}													
AUTOS FILTRADOS	M-1	3000	2850	2650	1400	1216	1040	cm^{-1}												
	M-2	3000	2850	2650	1400	1216	1040	cm^{-1}												
	M-3	3000	2850	2650	1400	1216	1040	cm^{-1}												
	D-1	3000	2850	2650	1400	1216	1040	cm^{-1}												
	T-2	3000	2850	2650	1400	1216	1040	cm^{-1}												
	T-3	3000	2850	2650	1400	1215	1040	cm^{-1}												
	T-1	3000	2850	2650	1400	1215	1040	cm^{-1}												
	T-2	3000	2850	2650	1400	1215	1040	cm^{-1}												
	T-3	3000	2850	2650	1400	1216	1040	cm^{-1}												
	F-1	3000	2850	2650	1400	1216	1040	cm^{-1}												
A. HOMO-MELANITOS	M-1	3000	2850	2875	2850	2650	1460	1415	1380	1270-1220	1170	1115	1040	880	820	770	710	500	cm^{-1}	
	M-2	3000	2850	2875	2850	2650	1460	1415	1380	1270-1220	1170	1115	1040	880	820	770	710	500		
	M-3	3000	2850	2875	2850	2650	1460	1415	1380	1270-1220	1170	1115	1040	880	820	770	710	500		
	D-1	3000	2850	2875	2850	1460	1375	1270-1220	1125	1040	880	cm^{-1}								
	T-2	3000	2850	2875	2850	1460	1375	1270-1220	1125	1040	880	cm^{-1}								
	T-3	3000	2850	2875	2850	1460	1375	1270-1220	1125	1040	880	718	cm^{-1}							
	F-1	3000	2850	2875	2850	2650	1460	1270-1220	1115	1040	cm^{-1}									
	F-2	3000	2850	2875	2850	2650	1460	1270-1220	1115	1040	cm^{-1}									
	F-3	3000	2850	2875	2850	2650	1460	1400	1270-1220	1115	1040	cm^{-1}								
	N	3000	2860	2875	2850	2650	1460	1400	1270	1170	1125	718	cm^{-1}							
RETINES	M-1	3000	2850	2875	2850	2650	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	970	830	718	cm^{-1}		
	M-2	3000	2850	2875	2850	2650	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	830	718				
	M-3	3000	2850	2875	2850	2650	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	830	718				
	T-1	3000	2850	2875	2850	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	860	810	718				
	T-2	3000	2850	2875	2850	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	970	810	718				
	T-3	3000	2850	2875	2850	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	718	cm^{-1}					
	F-1	3000	2850	2875	2850	2650	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	810	718				
	F-2	3000	2850	2875	2850	2650	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	830	718				
	F-3	3000	2850	2875	2850	2650	1740	1650-1600	1460	1410	1375	1270	1165	1100	830	718				
	N	3000	2875	2850	2650	1740	1650-1600	1460	1375	1270	1165	1100	810	718	cm^{-1}					



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



La turba extranjera, por último, presenta un contenido en material alifático relativamente bajo, de acuerdo con el reducido porcentaje de ceras.

ANÁLISIS TÉRMICO.

La aplicación del análisis térmico al estudio de la materia orgánica de los suelos data de los últimos años, habiendo sido utilizado como procedimiento que permite obtener información acerca de la estructura y composición de los compuestos húmicos.

La descomposición pirolítica de los ácidos húmicos (fig 28) tiene lugar durante diversas fases, que pueden ser agrupadas en dos etapas principales: A temperaturas relativamente bajas (del orden de los 360 °C) se verifica la pirólisis de los componentes más termolábiles de los ácidos húmicos, constituyentes de la región cortical de su molécula. A temperaturas más elevadas, superiores a los 400 °C, tiene lugar la destrucción de las estructuras más condensadas que forman parte del "núcleo" de la molécula de los ácidos húmicos.

De esta forma, ha sido indicado por varios autores que la magnitud del primer pico de la curva termogravimétrica se halla inversamente relacionado con el grado de humificación o "maduración" de la muestra.

Los resultados obtenidos se discutirán a partir de los valores de integración de las curvas termogravimétricas diferenciales, que indican el porcentaje de compuesto que es destruido en función de la temperatura (la cual es, a su vez, función lineal del tiempo). Por último, y a bajas temperaturas (del orden de los 100°C) aparece, en todas las muestras, un pequeño efecto endotérmico correspondiente a la eliminación del agua higroscópica adsorbida sobre las partículas de los ácidos húmicos, y cuya superficie no es tomada en cuenta a efectos del planimetrado de las curvas.

En la turba de Mazagón se observa claramente cómo el porcentaje de la fracción más termoestable aumenta linealmente en función de la profundidad de la muestra, pudiendo reconocerse un proceso de "maduración" que se incrementa en el sentido de los horizontes más antiguos. De la misma forma, la turbera de Dai-miel muestra un incremento en la superficie de los picos correspondientes a las altas temperaturas en función de la profundidad, llegando a aparecer, en el hori-

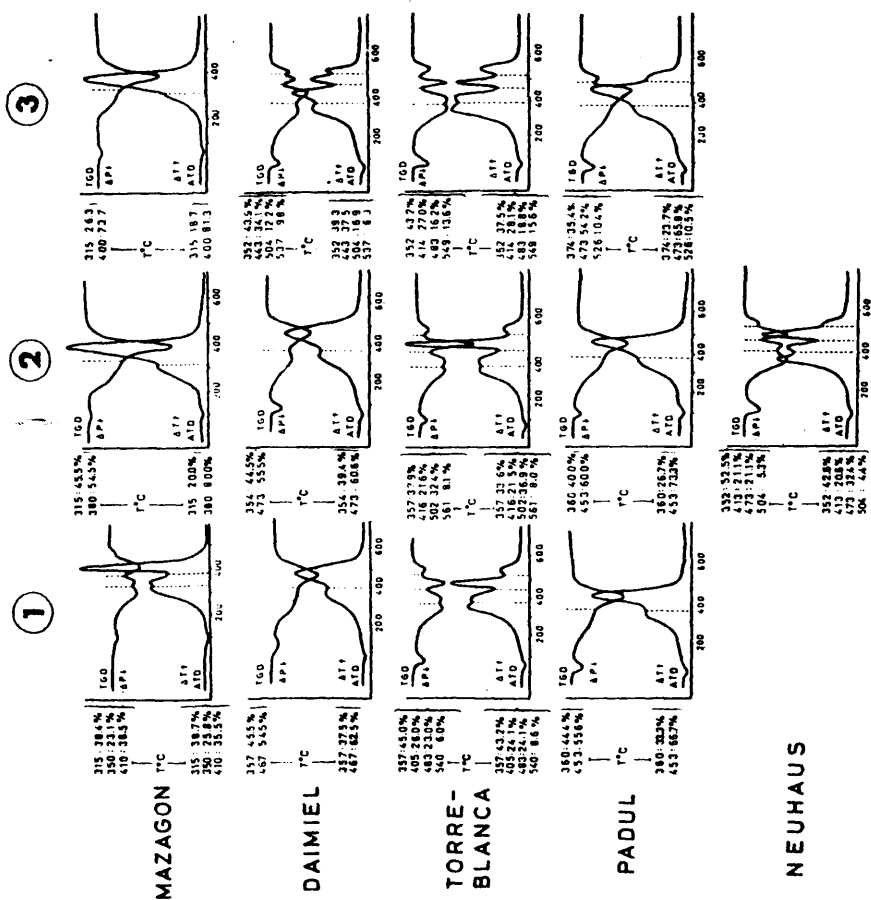


Fig 28.- Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los ácidos húmicos

zonte sumergido, dos nuevos accidentes exotérmicos sobre los 500 °C, que pudieran indicar una mayor complejidad estructural del "núcleo" de la molécula.

Los ácidos húmicos correspondientes a la turba de Torreblanca presentan curvas termogravimétricas comparables a las del tercer horizonte de Dai-miel, si bien es en este caso el horizonte intermedio el que presenta menor porcentaje de componentes más termolábiles. Tan sólo el efecto sobre los 550°C, presumiblemente relacionado con la región más estable de la molécula, muestra un incremento lineal en función de la profundidad.

- Los ácidos húmicos de la turbera de Padul , por último, vuelven a mostrar el mayor porcentaje de componentes termoestables en el sentido de los horizontes más antiguos, exhibiendo el tercero un nuevo accidente a 526°C.

Los ácidos húmicos de la turba alemana muestran un carácter menos termoestable, como corresponde al bajo grado de turberización de la muestra original, de tal forma que más del 70% de la molécula se destruye a temperaturas inferiores a los 450 °C.

R E S U M E N .

- El estudio del grado de descomposición de doce muestras obtenidas a partir de cuatro turberas españolas ha permitido clasificar 2 como fíbricas, 3 como hémicas y 7 como sápricas, mostrando siempre el grado de descomposición acusada tendencia a incrementarse en función de la profundidad de la turbera, sobre todo en el caso de las turbas menos descompuestas.
- Entre los parámetros hidrofísicos se revelan como más diferenciales la densidad aparente seca, así como la razón Dbh/Db_s , presentando la porosidad valores relativamente semejantes entre las distintas muestras, que, sin embargo, presentan grandes diferencias respecto a la capacidad de retención de agua. Es interesante la comparación entre el contenido de agua a la capacidad de campo y en el punto de marchitamiento, tanto más acusada cuanto menor es la retención ejercida por la turba sobre el agua (función de la microporosidad). Particularmente llamativos son algunos valores del contenido de agua a $pF\ 4,2$, que pueden superar el 300% respecto al peso seco de muestra.

La retención de agua presenta los valores más elevados en la turbera de Torreblanca, y los más reducidos en la de Mazagón. A la capacidad de campo, es el horizonte superficial de la turbera de Daimiel el que retiene mayor cantidad de agua.
- Las muestras estudiadas presentan valores de pH comprendidos entre 2 y 8, porcentajes de C orgánico entre 20 y 48 y de nitrógeno entre 1 y 1,8.

Los valores correspondientes a los cationes asimilables, de cambio, y los obtenidos por tratamiento ácido de las cenizas muestran, en un porcentaje significativo de casos, una acusada tendencia a disminuir en función de la profundidad, de tal forma que son los horizontes superficiales los que suelen presentar propiedades agroquímicas más favorables en este sentido.

La interpretación de estos resultados debe ser atribuida a un con-

junto de causas entre las que deben tener gran importancia los agentes de enriquecimiento en material inorgánico en superficie, tales como la acción de bombeo de la vegetación, el aporte eólico y fluvial, y la acción antropozógena. En este sentido pudiera revestir cierta importancia algún tipo de mineralización de la turba en superficie determinada por el cambio en las condiciones climáticas desde el último período de formación de las turbas, e incluso la influencia de los movimientos ascensionales de la capa freática, que concentraría en superficie las soluciones que son aportadas mediante su desplazamiento, y experimentan activa evapotranspiración en las épocas más secas del año.

Por último, tampoco puede ser descartado en algunos casos, el efecto de algún tipo de escorrentía subterránea de las aguas freáticas, sobre todo en las turberas afectadas por la presencia de cuencas endorreicas cuya acción de arrastre se verificaría preferentemente sobre los horizontes más directamente afectados por la hidromorfía.

De cualquier forma, es siempre interesante observar el amplio margen de variabilidad que pueden presentar los cationes en función de los distintos horizontes del perfil, que contrasta con la en ocasiones aparente homogeneidad de la turba observada a simple vista. Estas grandes diferencias se observan igualmente en los valores correspondientes al fraccionamiento y caracterización de la materia orgánica, y dan idea de la importancia de establecer detalladamente la ubicación y profundidad a que han sido tomadas las muestras a la hora de comparar trabajos realizados sobre la misma zona.

- El estudio de los cationes de cambio de las turbas muestra como valor más llamativo el elevado contenido en H de cambio, incluso en las turbas francamente alcalinas, y que solo puede ser atribuido a la elevada proporción de compuestos húmicos, que como su propio nombre indica presentan el carácter de ácidos. La elevada capacidad total de cambio de las muestras puede ser igualmente atribuido al gran contenido en materia orgánica.
- La proporción de compuestos húmicos extraíbles de las turbas presenta siempre valores muy elevados, que representan entre el 35-75% del carbono total y, excepto en la turbera de Padul, se incrementa en el sentido de los horizontes más

antiguos. La razón entre los ácidos fúlvicos y húmicos aumenta en función de la profundidad, como pudiera corresponder a un arrastre de este tipo de compuestos, más fácilmente solubilizables, a lo largo del perfil. Solamente en el caso del horizonte sumergido de la turbera de Daimiel deja de reconocerse este proceso, pudiendo suponerse, entre otras, la influencia de una escorrentía subterránea que enriquecería selectivamente dicho horizonte en los compuestos menos solubles.

El contenido en ácidos hmatomelánicos resulta muy elevado en las turbas, destacando su ausencia en la muestra de Torreblanca así como el escaso contenido en el horizonte sumergido de Daimiel.

Los compuestos bituminosos son igualmente abundantes, en tanto que los polisacáridos presentan valores reducidos, sobre todo en las turbas negras, siendo notable el elevado contenido en hemicelulosas de algunas muestras, que puede superar, incluso, al de las celulosas correspondientes. Estos resultados han sido obtenidos por otros autores, que atribuyen el predominio de hemicelulosas en las turbas a una síntesis microbiana simultánea a la degradación, que produciría materiales similares, constituyentes de cápsulas celulares y gomas bacterianas. Tampoco se descarta que su degradación se vea dificultada por el hecho de que su constitución química sea más heterogénea que la de las celulosas.

El coeficiente de estabilidad de los compuestos húmicos extraíbles resulta relativamente bajo respecto al encontrado en otros tipos de suelos, a pesar de que los compuestos húmicos correspondientes presentan densidades ópticas y grado de polimerización muy elevados, en desacuerdo con lo que cabría esperar de un tipo de humus biológicamente poco activo, sometido a la influencia de factores climáticos que dificultan la evolución de la materia orgánica. Puede considerarse, sin embargo, que esta serie de sustancias proceden de la transformación de los compuestos producidos en los residuos vegetales que, como se ha descrito en muchos casos, pueden presentar inicialmente elevados pesos moleculares, pero cuya evolución se vería posteriormente dificultada, permaneciendo en estas formas poco evolucionadas y no experimentando los complejos mecanismos de maduración que tienen lugar en otros tipos de suelos más activos, cuyas calidades de humificación presentan valores más elevados.

- Entre los diversos procedimientos aplicados a la caracterización de la materia orgánica, el análisis elemental permite establecer grandes diferencias entre las distintas muestras estudiadas, si bien en el caso de los ácidos húmicos, de composición química más compleja, los límites de variabilidad no son tan amplios como en los otros tipos de muestras estudiadas.
- Los espectros visibles de los compuestos húmicos muestran el elevado grado de aromaticidad o condensación de la mayor parte de las muestras estudiadas, que presentan, en ocasiones, valores de densidades ópticas particularmente altas (ácidos húmicos de la turba de Padul).
- La estimación de los tamaños moleculares aparentes de los compuestos húmicos mediante métodos electroforéticos y cromatográficos permite establecer diferencias entre las distintas turbas y los distintos horizontes, si bien en muchos casos los límites de variabilidad son estrechos, mostrando cómo el proceso de humificación en tipos de turbas tan heterogéneas como las rubias y las negras desembocan, desde este punto de vista, en resultados comparables.
- El contenido mineral de los ácidos húmicos e hymatomelánicos ha resultado constituir un nuevo carácter diferencial, mostrando gran heterogeneidad cuali y cuantitativa entre las distintas muestras, pudiendo ser resaltado el hecho de que los ácidos hymatomelánicos no se complejen, al menos en la proporción de los ácidos húmicos, con las arcillas ni los óxidos de Fe y Al, siendo igualmente reducido el contenido en Ca, y particularmente notable, en todas las muestras estudiadas, su facilidad para complejarse con los metales alcalinos.
- La espectroscopía infrarroja aplicada al estudio de las turbas permite obtener, a modo de técnica preliminar, cierta cantidad de información concerniente a la naturaleza de los minerales presentes y el contenido y naturaleza de la materia orgánica correspondiente.

Por otra parte, el estudio de las relaciones entre las densidades ópticas relativas entre las principales bandas muestra en muchos casos un cierto incremento en el grado de aromaticidad de la materia orgánica en función de la profundidad, así como la fluctuación de la proporción en grupos funcionales oxigenados en función de las distintas variables.

* La aplicación del análisis termogravimétrico, por último, resulta una técnica de primera importancia para establecer el grado de transformación de los ácidos húmicos de las distintas muestras, que presenta una tendencia general a aumentar en el sentido de los horizontes más profundos, si bien en algún caso la interpretación de la curva termogravimétrica presenta complejidad elevada, precisándose mayor conocimiento sobre la significación de las distintas fases pirolíticas.

* De acuerdo con todo lo expuesto, y desde el punto de vista agroquímico, cabe resaltar los resultados marcadamente contradictorios respecto a la capacidad fertilizante de las turbas en función de la profundidad, puesto que si bien los horizontes superficiales presentan propiedades más favorables desde el punto de vista del contenido en nutrientes inorgánicos, son las capas más profundas las que suelen presentar un contenido en materia orgánica más abundante y de más elevado grado de transformación.

* El estudio simultáneo de una turba extranjera de grado de descomposición mucho más reducido al que suele encontrarse en las turbas españolas, en comparación con estas segundas, pone de manifiesto que solo las propiedades hidrofísicas y organolépticas de estos tipos de materiales presentan un cierto interés agrobiológico, en tanto que su capacidad fertilizante es notablemente reducida, presentando, por otra parte, un elevado contenido en materia orgánica que, sin embargo, muestra un bajo grado de transformación desde el punto de vista morfológico y bioquímico.

B I B L I O G R A F I A

- 1) ALMENDROS, G.; POLO, A. y DORADO, E. Caracterización de las sustancias húmicas de la fracción humina de los suelos. An. Edaf. Agrobiol. (en prensa).
- 2) ALMENDROS, G.; POLO, A. y ALONSO, C. Aplicación de la microscopía electrónica de barrido al estudio de la evolución de la materia orgánica del suelo. Agrochimica. (en prensa).
- 3) ALMENDROS, G.; POLO, A. y DORADO, E. Contribución al estudio de la humina heredada de los suelos, I. Agrochimica (en prensa).
- 4) ----- . Contribución al estudio de la humina heredada de los suelos, II, Agrochimica (en prensa).
- 5) ALMENDROS, G.; QUINTANILLA, E.; LOZANO, J. M. y POLO, A. Estudio de las sustancias húmicas de una turba ácida y de su evolución en condiciones aerobias controladas. III Congreso Nacional de Química Agrícola (1980) Sevilla.
- 6) ANNE, P. Dosage rapide du carbone organique du sol. Ann. Agron. (1945) 2 . 161
- 7) BRINK, R. H. Jr.; DUBACH, P. and LYNCH, D. L. Measurement of carbohydrates in soil hydrolizates with anthrone. Soil Sci. (1960), 89, 157.
- 8) BOELTER, D. H. Physical properties of peats as related to degree of decomposition. Soil Sci. Soc. Am. Proc. (1969) , 33, 606.
- 9) CARBALLAS, T.; ANDREAUX, F. et JACQUIN, F. Repartition des principaux constituants d'un végétal marqué au ¹⁴C dans les composés humiques d'un sol à mull. Bull. A.F.E.S. (1971), 3, 29.
- 10) CHEN, Y. and SCHNITZER, M. Scanning electron microscopy of a humic and of a fulvic acid and its metal and clay complexes. Soil Sci. Soc. Am. Proc. (1976) 40, 682.
- 11) DABIN, B. Etude d'une méthode d'extraction de la matière humique du sol. Sci. du sol, (1971), 1, 47.
- 12) DELL'AGNOLA, G. e FERRARI, G. Gel filtrazione dell'humus. Agrochimica (1969) 328.
- 13) DORADO, E. Estudio de ácidos húmicos. An. Edaf. Agrobiol. (1969), 27, 3-4, 269

- 14) DORADO,E.; DEL RIO, J. y POLO, A. Acidos húmicos e hymatomelánicos de turbas españolas. An.Edaf. Agrobiol.,(1973), 27, 269.
- 15) DORADO,E.;POLO,A.y GALVAN,J. Microscopía electrónica de ácidos húmicos. An. Edaf. Agrobiol. (1975),34 ,41.
- 16) DORADO,E.y POLO,A. Fraccionamiento de ácidos fúlvicos . An.Edaf.Agrobiol. (1976) 35,732.
- 17) DORADO,E.; POLO,A.;AREVALO,P.y VILLALBA,L. Substancias húmicas y mineralógicas de los lignitos(Yacimiento S. Andrés de Meirama). Boletín Geológico y Minero (1977) 88 , 244.
- 18) DORADO,E.;POLO,A. y DEL RIO,J. Caracterización de los ácidos húmicos por electroforesis y gel - filtración. An.Edaf.Agrobiol.(1972), 31 , 693.
- 19) DUBACH,P.and MEHTA,N.C. The chemistry of soil humic substances. Soils & Fert. (1963) 26, 293.
- 20) DUCHAUFOR,P. Comparaison des processus d'humification dans les principaux types d'humus forestiers. Bull. A.F.E.S. (1975), 1, 29.
- 21) DUCHAUFOR, P. Precis de Pédologie. Masson et Cie,París (1970), 481 p.
- 22) DUPUIS,T et JAMBU,P. Etude par spectrographie infrarouge des produits de l'humification en milieu hydromorphe calcique. Sci.du sol. (1969), 1, 23.
- 23) DUPUIS,T et CHEVERRY,C. Etude de "l'humine" de vases lacustres et de sols des polders de bordure du lac Tchad. Cah. O.R.S.T.O.M. série Pédol,(1973), 11, (3-4), 215.
- 24) DUPUIS, T;JAMBU,P et DUPUIS,J. Etude par analyse thermique differentielle des substances organiques extraites de sols hydromorphes calciques.Ann.Agron. (1970), 21 (1) ,75.
- 25) DUPUIS,T et RATSIMBAZAFY,A.C. Contribution à l'étude de la matière organique humifiée de sols hydromorphes de Madagascar et de ses formes de liason avec le fer. Cah. O.R.S.T.O.M sér Pédol(1977) 15(2),143.
- 26) EKMAN E. A chromatographic analysis of the wax componentes of Peat and Peat-forming plants. International workshop on "Properties of organic peat components an their effect on metabolism. Braunschweig,(1977).

- 27) FARMER, V.C. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London (1974), 593 p.
- 28) FELBECK, G.T. Structural chemistry of soil humic substances. Advan. Agron. (1965) 17, 327.
- 29) HAWORTH, R.D. The chemical nature of humic acids. Soil Sci. (1971), 111, 71
- 30) HENIN, S.; GRAS, K. et MONNIER, G. Le profil cultural. Masson et Cie, Paris (1969) 332 p.
- 31) HOFFMAN, I. and SCHNITZER, M. Thermogravimetric studies on soil humic substances. Proc. I International Thermal Analysis Conference (1965), 62.
- 32) JACKSON, M.P.; SWIFT, R.S.; POSNER, A.M. and KNOX, J.R. Phenolic degradation of humic acids. Soil Sci. (1972), 114, 75.
- 33) JACKSON, T.A. Humic matter in natural waters and sediments. Soil Sci. (1976) 119, 56.
- 34) JAMBU, P.; DUPUIS, T. et DUPUIS, J. Etude par spectrographie infrarouge de bitumes extraits de sols calciques hydromorphes. Sci. du sol. (1970) 1, 1.
- 35) JAMBU, P. et DUPUIS, T. Etude par électrophorèse et spectrographie d'absorption infrarouge des acides humiques et humatés de sols calciques hydromorphes. Sci. du sol (1971), 1, 111.
- 36) KONONOVA, M.M. Soil Organic Matter. Pergamon Press (1961), London, 450 p.
- 37) KUMADA, K. and HURST, M.M. Green humic acids and its possible origin as fungal metabolite. Nature, (1967), 214, 631.
- 38) LISANTI, L.E.; TESTINI, C. e SENESI, N. Ricerche sulle proprietà paramagnetiche dei composti umici, VI. Agrochimica, (1977), 21, 48.
- 39) MANGENOT, F. Propos liminaires sur l'humification. Biodegradation et humification. Ed. Pierron. (1975), 1.
- 40) MARTIN, J.P. and HAIDER, K. Phenolic polymers of *Stachobotrys atra*, *Stachobotrys chartarum* and *Epicoccum nigrum* in relation to humic acid formation. Soil Sci. (1969), 107, 260.
- 41) - - - - - Microbial activity in relation to soil humus formation. Soil Sci. (1971), 111, 54.

- 42) MATSUDA,K and SCHNITZER,M. The permanganate oxidation of humic acids extracted from acid soils. Soil Sci.(1972), 114 , 185.
- 43) MILGELGRIN ,U. and DAWSON,J.E. The isolation an properties of a neutral polysaccharide from a woody peat soil. Soil Sci. (1976) 116, 36.
- 44) MONNIER,G.;TURE,L.et JEANSON LUISINANG,C. Une méthode de fractionnement densimetrique par centrifugation des matières organiques du sol. Ann.Agron. (1962), 13(1), 55.
- 45) MORITA,H. Linuron adsorption and the degree of decomposition of peats as measured by rubber fiber content and pyrophosphate index. Can . J . Soil Sci. (1976),56 , 105.
- 46) MUNSELL SOIL COMPANY INC. Munsell Soil Color Charts. Baltimore, Maryland. (1954),USA.
- 47) NEHRING,K. Untersuchungen an aus verschiedenen Bodentypen isolierten Huminsäuren. Z.Pflanzenernähr. Dung. Bodenk.(1955), 69. 75.
- 48) NEYROUD,J.A, and SCHNITZER,M. The mild degradation of humic substances. Agrochimica (1975), 19, 116.
- 49) O'DONELL,R.W. The auxin-like effects of humic preparations from leonardite. Soil Sci. (1973) 116, 106.
- 50) PETRONICI,C. Indagini sulla sostanza organica dei terreni di bosco.-Gli aminoacidi presenti negli acidi umici e fulvici. Agrochimica (1967),11,360
- 51) PIPER ,T.S and POSNER,A.M. On the aminoacids founds in humic acids. Soil Sci. (1968), 106, 189.
- 52) POLO,A. Naturaleza y estructura de las fracciones húmicas en suelos semiáridos españoles. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid,(1973).
- 53) POLO,A.;DORADO,E.;VELASCO,F. y VILLARACO,A. Fraccionamiento y estructura de los ácidos húmicos de diversos ecosistemas forestales de la meseta castellana.Bol.R.Soc.Esp.Hª.Nat.(Biol). (1978), 76, 159.
- 54) POLLACK,S.S.LENTZ,K. and ZIECHMANN,W. X-ray diffraction studies of humic acids. Soil Sci. (1971), 112, 318.
- 55) RAMUNNI,A. e PALMIERI,F.Studi sul potere assorbente degli acidi umici di un suolo bruno verso i catione polivelenti. Agrochimica,(1976), 20 , 467.

- 56) RISI, J.; BRUNETTE, C.E.; SPENCE, D. et GIRARD, H. Etude chimique des tourbes du Quebec, II. Ministere des Mines. Service de Laboratoires. Quebec. R.P. n° 281 (29p.) et 282 (41p) (1953).
- 57) SCHNITZER, M. and KHAN, S.U. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, (1972). New York. 327p.
- 58) - - - - - . Soil Organic Matter. Elsevier Scientific Publishing Company. (1978). New York. 319 p.
- 59) SCHNITZER, M. Some observations on the chemistry of humic substances. Agrochimica. (1978), 22, 216.
- 60) SCHNITZER, M. and SKINNER, S.I.M. The peracetic oxidation of humic substances. Soil Sci. (1974), 118, 322.
- 61) SILC, T. and STANEK, W. Bulk density of several peats in Northern Ontario using the Von Post humification scale. Can. J. Soil Sci. (1977), 57, 75.
- 62) STANEK, W. and SILC, T. Comparaison of four methods for determination of peat humification (decomposition) with emphasis on the Von Post method. Can. J. Soil Sci. (1977). 57, 109.
- 63) STEPANOV, I.S. Interpretation of infrared soil spectra. Soviet Soil Sci. (1974), 6, 354.
- 64) STEVENSON, F.J and MENDEZ, J. Reductive cleavage products of soil humic acids. Soil Sci. (1967), 103, 383.
- 65) STEWART, J.M.; BIRNIE, A.C and MITCHELL, B.D. Thermal analysis of a scottish hill peat. I International Thermal Analysis Conference, 1965, 64.
- 66) SWIFT, R.S.; THORNTON, B.K and POSNER, A.M. Spectral characteristics of a humic acid fractionated with respect to molecular weight using an agar gel. Soil Sci. (1970), 110, 93.
- 67) TAN, K.H. Infrared spectroscopy of pyrolyzates of soil humic and fulvic acids. Soil Sci. (1976), 122, 52.
- 68) - - - - - Infrared spectra of humic and fulvic acids containing silica, metal ions, and hygroscopic moisture. Soil Sci. (1977), 123, 235.
- 69) THENG, B.K.G; WAKE, J.R.H. and POSNER, A.M. The infrared spectrum of humic

- acid. Soil Sci. (1966) ,102 , 70.
- 70) TOUTAIN, F. Etude ecologique de l'humification des Hetraies acidiphiles.
Thèse Doctorat d'Etat. Nancy. (1974).
- 71) VAN OLPHEN . Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Pergamon Press.Oxford. (1969), 346p.
- 72) VARNERO, M.T. et SCHAPER, R. Etude ecologique de la dégradation et de -
l'humification de feuilles de hêtre. Biodegradation et humification.Ed.
Pierron (1975), 340.
- 73) WAKSMAN, S.A and REUSZER, H.W. On the origin of the uronic acids in the humus of soil, peat and composts. Soil Sci. (1932), 33, 135.
- 74) WHITE, J.L. Interpretation of infrared spectra of soil minerals. Soil Sci. (1971).112, 22.

